UEBER DIE

WIRKUNGEN DES SAUERSTOFFGASES

AUF

FLÜSSIGE KOHLENWASSERSTOFFE

UND

DAS VERHALTEN DER LETZTEREN ZU METALLEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

FREIBURG i. B.

VORGELEGT VON

EDUARD KNEIS

AUS SCT. ILGEN.

FREIBURG i. B.
DRUCK VON FERDINAND THIERGARTEN.
1880.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0054

SEINEN THEUREN ELTERN

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Inhalts-Uebersicht.

Einleitung.

I. Petroleum und Paraffin.

1. Einwirkung von Petroleum auf Metalle bei gewöhnlicher Temperatur.
2. Einwirkung von Petroleum und Paraffin auf Metalle bei erhöhter Temperatur.
3. Einwirkung von Petroleum und Paraffin auf Metalle bei erhöhter Temperatur und
   a) unter Durchleiten von Luft,
   b) unter Luftabschluss.
4. Lösung fettsaurer Salze in Petroleum.
5. Uebertragung von Sauerstoff auf Petroleum.
   a) direct,
   b) durch Bleioxyd.
6. Uebertragung von Sauerstoff auf arsenige Säure durch Petroleum.

II. Terpentinöl.

1. Einwirkung von Terpentinöl auf Blei bei gewöhnlicher Temperatur.
2. Einwirknng von Terpentinöl auf Blei bei erhöhter Temperatur.
3. Einwirkung von Terpentinöl auf Blei bei erhöhter Temperatur unter Durchleiten von Luft.
4. Uebertragung von Sauerstoff durch Terpentinöl auf oxydbare Salze.
   A. Altes Terpentinöl.
      a) Eisenoxydulammoniumsulfat.
      b) Jodkalium.
      c) Arsenige Säure.
   B. Frisch destillirtes Terpentinöl.
5. Absorption von Sauerstoff durch Terpentinöl.
6. Ueber die Natur der Substanz, welche bei der Einwirkung von Sauerstoffgas auf Terpentinölen entsteht.

III. Harzöl.

1. Einwirkung von Harzöl auf Blei.
   a) Bei gewöhnlicher Temperatur.
   b) Bei erhöhter Temperatur.
   c) Bei erhöhter Temperatur unter Durchleiten von Luft.
2. Verhalten des Harzöls gegen eine Lösung von arseniger Säure.
3. Absorption von Sauerstoff durch Harzöl.

Zusammenstellung der Hauptresultate.
Schluss.

Einleitung.

In der pharmazeutischen Gesellschaft zu Edinburgh hielt Dr. Macadam [1]) einen Vortrag, in welchem er seine Erfahrungen über die Löslichkeit der Metalle in Petroleum mittheilt. Nach seinen Angaben löst sich insbesondere das Blei in nicht unerheblicher Menge im Petroleum auf, und er hebt noch ganz besonders hervor, dass das Petroleum in Folge der Aufnahme von Blei häufig an Leuchtkraft einbüsse, dadurch dass sich das gelöste Blei beim Brennen im Dochte als Oxyd festsetzt. Er warnt desshalb auch vor Anwendung von Mineralölbehältern, die mit Blei ausgeschlagen sind, auch vor Bleilöthungen an Lampen etc.

Ferner theilt Schiel [2]) eine Untersuchung mit über das Verhalten des metallischen Bleis unter Petroleum und unter Terpentinöl, wonach sich das Blei sehr rasch oxydirt unter Bildung von Bleioxyd, als solches in Lösung geht und sich unter Umständen wieder in „kugelförmigen Klümpchen“ ausscheidet.

Ueber die Löslichkeit der Metalle in Petroleum und verwandten Kohlenwasserstoffen liegen bis jetzt weitere Untersuchungen nicht vor, und ich habe es desshalb unternommen, das Verhalten der Metalle gegenüber einigen flüssigen Kohlenwasserstoffen näher zu untersuchen. Ins-

[1]) Post, Zeitschr. f. das chem. Grossgewerbe III, 1. p. 28.
[2]) Berl. Berichte 1879 p. 571.

besondere suchte ich die Mengenverhältnisse festzustellen, in welchen die einzelnen Metalle in Lösung gehen, sowie ferner, in welcher Form die Lösung erfolgt.

Nach den Mittheilungen Macadam's bleibt es unentschieden, ob die Metalle sich als solche auflösen, oder ob sie als Verbindungen mit Kohlenwasserstoffresten, oder endlich als Oxyde, bezw. als salzartige Verbindungen solcher Oxyde mit sauern Oxydationsprodukten der Kohlenwasserstoffe in Lösung gehen.

Ausgehend von der ersten dieser Annahmen führten mich meine Versuche zur Feststellung der entgegengesetzten Thatsache, wonach die Auflösung der Metalle in flüssigen Kohlenwasserstoffen nur dann erfolgt, wenn zu gleicher Zeit Oxydationswirkungen stattgefunden haben.

Das genaue Studium der einschlägigen Fragen machte in der Folge eine genauere Untersuchung des Verhaltens der atmosphärischen Luft sowohl, als auch des reinen Sauerstoffgases gegenüber den betreffenden Kohlenwasserstoffen nothwendig; denn obgleich gerade über die Wirkung des Sauerstoffs auf Terpentinöl und die dabei entstehenden Produkte zahlreiche Untersuchungen vorliegen, erschienen mir die bisher mitgetheilten Erfahrungen dennoch nicht ausreichend, um die Erscheinungen zu erklären, die sich mir bei der Untersuchung des Verhaltens der Metalle gegen jenes Oel und gegen andere flüssige Kohlenwasserstoffe darboten. Demgemäss habe ich die Wirkung des Sauerstoffgases bezw. der atmosphärischen Luft auf Petroleum, Terpentinöl und Harzöl bei verschiedenen Temperaturen, bei verschiedener Dauer der Einwirkung und in verschiedenen Stadien der Eigenoxydation für sich allein sowohl, als auch bei Gegenwart von Metallen und andern leicht oxydirbaren Stoffen studirt. Gerade der letztere Punkt erschien in Hinsicht auf die mir ursprünglich gestellte Aufgabe von besonderer Wichtigkeit, denn es galt dabei festzustellen, in wieweit die verschiedenen Oele im Stande sind, den Sauerstoff aus der Luft auf

die Metalle zu übertragen, sie zu oxydiren und in Lösung zu bringen. Die merkwürdigen Oxydationswirkungen, welche an der Luft gestandenes oder der Luft ausgesetztes Terpentinöl zeigt, erregten dabei meine besondere Aufmerksamkeit, und ich bemühte mich vor Allem, das Quantum Sauerstoff festzustellen, welches von einer gegebenen Menge des Oels auf leicht oxydirbare Stoffe (wässerige arsenige Säure) innerhalb bestimmter Zeiten übertragen werden kann. Hierbei lag es nahe, die chemische Natur des in dem sogenannten „ozonisirten" Terpentinöl und in verwandten Oelen enthaltenen Sauerstoffs — bezw. die betreffende Sauerstoffverbindung — einer genaueren Prüfung zu unterziehen; denn es herrschen zur Zeit über die Beschaffenheit des oxydirenden Princips jener Oele noch sehr verschiedenartige Ansichten. Nach den Einen besteht dasselbe aus Ozon, welches in dem Terpentinöl nur gelöst ist; nach den Andern ist es Wasserstoffsuperoxyd; wieder Andere betrachten es als eine lose Anlagerung von Sauerstoffatomen an Terpentinöl, Andere an Terpentinharz. Wenn es mir nun auch nicht gelungen ist, die chemische Natur jenes Princips definitiv festzustellen, so glaube ich dennoch die Möglichkeit der Annahme, dass es mit Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd zusammenfalle, widerlegt und ausserdem Thatsachen constatirt zu haben, nach denen es als im hohen Grade wahrscheinlich bezeichnet werden darf, dass die oxydirende Substanz als eine Anlagerung von Sauerstoff an einen im oxydirten Terpentinöl enthaltenen harzartigen Körper zu betrachten ist.

I. Petroleum und Paraffin.

1. Einwirkung von Petroleum auf Metalle bei gewöhnlicher Temperatur.

Um das Verhalten des Petroleums zu Metallen zu studiren, liess ich in einer ersten Versuchsreihe käufliches Petroleum bei gewöhnlicher Zimmertemperatur auf metallisches Blei einwirken. Ich stellte zu diesem Zwecke sechs flache Gefässe auf, welche mit je 150 g feingeschnittenem Blei und 700 g pennsylvanischem Petroleum gefüllt waren. Nach zweitägigem Stehen an der Luft wurde die eine dieser Proben untersucht. Dass noch keine Oxydation des Metalls stattgefunden haben konnte, erhellte aus dem blanken Aussehen der Bleischnitzel, deren rein metallischer Glanz sich noch in keiner Weise verändert hatte. Da nach mehrstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in den grössten Theil des abfiltrirten Petroleums und darauffolgendem längerem Stehenlassen desselben kein Niederschlag, ja nicht einmal eine Trübung der Flüssigkeit erfolgte, glaubte ich zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass sich kein Blei darin gelöst habe. Um mich noch auf andere Weise hievon zu überzeugen, oxydirte ich den Rest des abfiltrirten und nicht mit Schwefelwasserstoff behandelten Petroleums, etwa 150 g, mit rauchender Salpetersäure, dampfte zur Trockene ein, brachte den Rückstand in einem Porzellantiegel durch abwechselndes Befeuchten mit Salpetersäure und Erhitzen auf schwache Rothgluth zum vollständigen Verbrennen in der Absicht, etwa gelöstes Blei als Bleioxyd zurückzubehalten. Die Abwesenheit jeder Spur eines

Rückstandes im Tiegel bestätigte die vorhin gemachte Annahme, wonach das Petroleum bei zweitägiger Berührung mit dem Blei auf dasselbe nicht eingewirkt hat. Das gleiche Resultat lieferten die folgenden Proben, von denen die zweite nach acht, die dritte nach vierzehn Tagen, die vierte nach vier Wochen genau in der oben beschriebenen Weise untersucht wurden. Die fünfte und sechste Probe liess ich vier Monate lang unter stetiger Ersetzung des verdunsteten Oeles durch neues stehen. Alsdann unterwarf ich beide gleichzeitig einer Untersuchung nach den beiden oben beschriebenen Methoden. Längere Zeit nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zeigte sich bei beiden Proben eine schwache Trübung, die ich als qualitativen Nachweis von Blei auffasste. In dieser Auffassung wurde ich bestärkt durch den Umstand, dass ein anderer Theil bei der Probe nach dem Oxydiren mit rauchender Salpetersäure und darauffolgendem Glühen in oben beschriebener Weise Spuren eines schwach orangegelben Rückstandes hinterliess, der sich in Salpetersäure leicht löste. Jedoch waren beide Mengen, die des Schwefelbleis sowohl, als die des Bleioxyds so minimal, dass ich auf eine quantitative Bestimmung verzichten musste. Auch nach dieser lange andauernden Einwirkung waren nur Spuren von Oxydation des Metalls zu bemerken, indem die Schnittflächen der Bleischnitzel etwas von ihrem Metallglanze verloren hatten.

Hiermit betrachtete ich die Ermittelung der Einwirkung des käuflichen Petroleums zum Blei bei gewöhnlicher Temperatur als erledigt. Es löst sich demnach bei sehr langer Einwirkung wohl etwas Blei in dem Petroleum auf; eine namhafte Oxydation des Metalls an seiner Oberfläche findet jedoch nicht statt.

Ich muss an dieser Stelle auf die in der Einleitung erwähnte Mittheilung von Schiel zurückkommen, welche den von mir erhaltenen Resultaten zu widersprechen scheint. Schiel hat gefunden, dass, wenn man Bleischnitzel von

1 mm Dicke sechs Wochen lang unter Petroleum aufbewahrt, dieselben sich fast vollständig zu Bleioxyd oxydiren. Bei zahlreichen Versuchen, die ich anstellte, konnte ich niemals ein gleiches Resultat erhalten, und ich habe für jene auffallend rasche Oxydationswirkung nur die eine Erklärung, dass Schiel zufälligerweise ein sehr altes, an Oxydationsprodukten schon sehr reiches Petroleum zur Anwendung gebracht haben muss, eine Ansicht, die durch weiter unten mitgetheilte Versuche ihre Bestätigung findet.

Gleichzeitig mit der Ausführung obiger Versuche setzte ich noch Proben mit Zinn, Zink, Kupfer und Magnesium an. Hierbei waren die Mengenverhältnisse die gleichen wie oben: 700 g Petroleum auf 150 g Metall. Zur Nachweisung von Zinn und Kupfer wurden genau die oben für die Bleibestimmung angegebenen Methoden eingehalten. Um Zink als Schwefelzink zu bestimmen, setzte ich dem Petroleum etwas alkoholisches Schwefelammonium und Aether zu. Zur Bestimmung desselben als Zinkoxyd zerstörte ich wie bei der Untersuchung auf Blei das Petroleum durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure, Eindampfen des Oxydationsproduktes und Glühen des Rückstandes. Bei dem Nachweise von Magnesium brachte ich nur diese letztere Methode in Anwendung. Bei Zink, Zinn und Magnesium konnte während der ganzen viermonatlichen Dauer der Einwirkung weder bedeutende Oxydation, noch irgend welche Lösung des betreffenden Metalls wahrgenommen werden; bei Kupfer war nach vierwöchentlichem Stehen der Probe ebenfalls noch keine Lösung oder Oxydation zu bemerken. Erst nach 4 Monaten trat beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Trübung ein und blieb beim Oxydiren, Eindampfen und Glühen ein Rückstand, welcher nach Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniumhydrat eine schwach blaue Lösung lieferte und sich dadurch als Kupfer charakterisirte.

Mit Natrium stellte ich folgenden Versuch an: 20 g Natrium wurden in sehr dünne Scheibchen geschnitten und in einer flachen Schale mit 300 g Petroleum übergossen. Schon nach einigen Stunden war der Metallglanz der Schnittflächen verschwunden und an seine Stelle ein schwacher, schmutzigweisser Ueberzug getreten, welcher sich mit der Zeit verstärkte und dunkler färbte, so dass die Metallblättchen schon nach 8—10 Wochen wieder das bekannte schmutziggelbe Aussehen hatten, welches das Natrium bekommt, wenn es längere Zeit unter Petroleum aufbewahrt wird. Es war also hier deutliche Oxydation wahrzunehmen. Auf eine quantitative Bestimmung des nach einem bestimmten Zeitabschnitte gebildeten Oxyds musste ich verzichten, da mir keine Methode der Trennung so geringer Mengen oxydirten Natriums von dem reinen Metalle bekannt ist. Um die Menge des etwa gelösten Natriums zu bestimmen, nahm ich nach achttägigem Stehen der Probe 50 cbcm der Flüssigkeit aus der Schale, schüttelte tüchtig mit dem gleichen Volumen Wasser, trennte im Scheidetrichter in der Absicht, das im Petroleum gelöst gewesene Natrium, das sich nun im Wasser als eine alkalische Natriumverbindung befinden musste, durch Titration zu bestimmen. Allein es war nicht einmal qualitativ durch Lackmuspapier oder Phtaleïnlösung eine alkalische Reaction des wässerigen Auszuges zu bemerken. Ebensowenig konnte nach Oxydation eines andern Theiles des Oels durch rauchende Salpetersäure, Eindampfen zur Trockene und Glühen des Restes im Platintiegel ein Rückstand erzielt werden, der etwa nach Lösung in Wasser durch alkalische Reaktion auf Natrium hätte schliessen lassen. Das gleiche negative Resultat erhielt ich auch mit Petroleum, in welchem schon seit einer Reihe von Jahren Natrium aufbewahrt wird und welches beim Ausschütteln mit Salzsäure keine Spur von Chlornatrium lieferte.

Nun suchte ich zunächst zu erfahren, ob die Eigen-

schaft des Lösens und Oxydirens der Metalle mehr den niedriger oder den höher siedenden Antheilen des Petroleums zukomme, oder allen in gleicher Weise. Zu diesem Behufe theilte ich eine hinreichende Menge gewöhnlichen Petroleums durch Destillation in drei Fractionen, von denen die erste von 150°—230° C., die zweite von 230°—300° und die dritte über 300° siedet. Dem Volumen nach kommen diese drei Fractionen einander ziemlich gleich. Mit jeder derselben führte ich genau die gleichen Versuche aus, die ich oben für das gewöhnliche Petroleum beschrieben habe. Es zeigte sich hierbei, dass in der Fraction 230°—300° nach vier Monaten 0,00256% Pb und in dem über 300° siedenden Reste 0,0244% Pb gelöst waren, während die erste Fraction bei gleichlanger Berührung mit dem Blei nicht auf dasselbe gewirkt hatte. Bei keiner der drei Fractionen konnte ich eine namhafte oxydirende Wirkung auf das angewandte Blei wahrnehmen, wohl aber auf Natrium, welches von der dritten Fraction am stärksten angegriffen wurde.

Mit Magnesium, Zink, Zinn und Kupfer und den genannten Fractionen des Petroleums führte ich bei gewöhnlicher Temperatur keine besonderen Versuche aus.

2. Einwirkung von Petroleum und Paraffin auf Metalle bei höherer Temperatur.

Da bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung des Petroleums auf Metalle eine sehr geringe war, suchte ich dieselbe bei Ausführung folgender Versuche durch Erhöhung der Temperatur zu steigern. Ich stellte 4 Retorten mit je 100 g Bleispänen und 500 g gewöhnlichem Petroleum auf und erwärmte bei aufgesetztem Rückflusskühler bis nahe zum Siedepunkt auf dem Sandbade. Schon nach wenigen Stunden fing die Flüssigkeit an, sich dunkler zu färben, woraus ich auf eine beginnende Einwirkung schloss. Nach zweitägigem Kochen unterwarf ich die

eine der Proben einer Untersuchung. Ich filtrirte das Petroleum heiss ab; das Filtrat war braunroth gefärbt, wahrscheinlich von sehr fein zertheiltem ausgeschiedenem Kohlenstoff. Zur Analyse wurden 200 g des Filtrats angewandt. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff bildete sich bei längerem Stehen ein schwacher Niederschlag, den ich nach der Filtration mit Petroleumäther auswusch. Zur weiteren Behandlung im Roos'schen Tiegel war derselbe nicht geeignet, da er sich wegen seiner geringen Menge nicht vom Filter loslösen liess. Auch unterliess ich es, denselben sammt dem Filter mittelst rauchender Salpetersäure zu oxydiren und dadurch in Bleisulfat überzuführen, weil ich befürchtete, der grösste Theil des Bleisulfats möchte durch die Kohle zu metallischem Blei reducirt werden und letzteres könnte bei der hohen Temperatur, die zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs nothwendig ist, theilweise in Dampfform entweichen. Desshalb gab ich die Bestimmung des Bleis nach dieser Methode auf und verfuhr nach folgender, die ich mit den nothwendigen Modifikationen für sämmtliche noch vorzunehmenden Bestimmungen beibehielt.

Eine abgewogene Menge der betreffenden Lösung wird aus einer Retorte bis auf etwa 10 cbcm abdestillirt, der Rest mittelst Nachwaschens mit Petroleumäther in einen Porzellantiegel gebracht und verbrannt. Der Verbrennungsrückstand kann alsdann durch abwechselndes Befeuchten mit rauchender Salpetersäure und Glühen in einem geräumigen, bedeckten Tiegel vollständig in Oxyd übergeführt werden. Hierbei hat man sich natürlich immer zu überzeugen, ob das gelöste Blei nicht in Form von verflüchtbaren Verbindungen vorhanden ist, indem es von vornherein nicht ausser dem Bereiche der Möglichkeit liegt, dass durch direkte Einwirkung von Metallen auf Petroleum bei höherer Temperatur sich organische Bleiverbindungen bilden könnten. Die Probe wurde in folgender Weise ausgeführt: Etwa 100 g der zu unter-

suchenden Lösung wurden in einer kleinen Retorte so lange der Destillation unterworfen, bis nur noch ein fester Rückstand blieb. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in einen Theil des Destillates und durch Oxydiren des andern mittelst rauchender Salpetersäure wurde nun ermittelt, ob Blei mit übergegangen ist, oder nicht. Bei meinen sämmtlichen Versuchen erhielt ich stets ein blei-, überhaupt metallfreies Destillat. Um ferner zu konstatiren, ob beim Verbrennen des Destillationsrückstandes im Porzellantiegel durch den abziehenden Russ kein Blei mitgerissen wird, verbrannte ich etwa 40 g über 0,7 % Blei enthaltenden Petroleums — wie dasselbe erhalten wurde, wird weiter unten gezeigt werden — in einem Tiegel, über den ich einen abgesprengten Glaskolben stülpte. Ein sehr grosser Theil des Russes setzte sich in diesem Glaskolben an. Derselbe wurde in einem Tiegel geschüttelt, mit rauchender Salpetersäure oxydirt und geglüht. Dabei blieb nicht die geringste Spur eines Rückstandes, und es ist somit erwiesen, dass beim Verbrennen von bleihaltigem Petroleum kein Blei durch den Russ mit weggeführt wird, dass also die oben beschriebene Methode der Bleibestimmung zulässig ist. Es mag auffallen, dass ich bei meinen Bleibestimmungen nicht den bedeutend einfacheren Weg der Fällung als Schwefelblei wählte. Allein diese Methode ist nur scheinbar einfacher, denn ein quantitatives Abfiltriren des gekochten Petroleums von dem Schwefelblei ist wegen der sofortigen Verstopfung der Poren des Filters durch die ausgeschiedenen Kohlentheilchen auch bei Anwendung eines Saugapparates ein so ausserordentlich zeitraubendes Geschäft, dass die oben beschriebene Methode bedeutend schneller zum Ziele führt und ihre ausschliessliche Anwendung wohl gerechtfertigt erscheint.

Beim Kochen von käuflichem Petroleum mit Blei erhielt ich nun folgende Resultate:

Nach zweitägigem Kochen waren gelöst 0,0018 % Pb
„ fünf- „ „ „ „ 0,0146 % „
„ vierzehn- „ „ „ „ 0,0053 % „

Länger als 14 Tage setzte ich diese Versuche nicht fort, weil sich während dieser Zeit schon eine beträchtliche Menge Wasser gebildet hatte, welches beim Zurückfliessen aus dem Kühler in das beinahe siedende Oel Explosionen herbeizuführen drohte, welcher Unfall auch wirklich bei einer der aufgestellten Retorten eintrat.

Bei diesen Versuchen, namentlich beim letzten war auch Oxydation der Bleispäne auf ihrer Oberfläche bemerkbar. Die Bestimmung des gebildeten Bleioxyds jedoch wurde unterlassen, weil ich damals noch mein Hauptaugenmerk auf das Lösungsvermögen der Kohlenwasserstoffe gegenüber den Metallen richtete und erst später, durch an gehöriger Stelle näher zu erörternde Gründe veranlasst, die bis dahin gewonnenen Resultate aus einem allgemeineren Gesichtspunkte, nämlich als Oxydationswirkung der Kohlenwasserstoffe überhaupt zu betrachten begann.

Mit den in der früheren Versuchsreihe erwähnten Fractionen wurden nach 14tägigem Kochen mit Blei die folgenden Resultate erhalten:

Der von 150°—230° siedende Theil hatte kein Blei gelöst; auch war keine Oxydation bemerkbar. In der mittleren Fraction waren Spuren gelösten Bleis nachweisbar; ebenso waren die Bleispäne etwas, wenn auch kaum merklich oxydirt.

Der über 300° siedende Rest enthielt 0,2319 % Pb gelöst, sowie eine nicht unerhebliche Menge Bleioxyd suspendirt; die Bleispäne waren mit einer dünnen Schicht einer schwarzbraunen Masse überzogen, die dem Anscheine nach aus Bleioxyd und ausgeschiedener Kohle bestand. Da ich bei den hochsiedenden Theilen das grösste Lösungsvermögen wahrnahm, lag der Gedanke nahe, dass Paraffin, das den Hauptbestandtheil des über

300° siedenden Restes des Petroleums ausmacht, sich in ähnlicher Weise verhalten müsse. Diese Vermuthung wurde durch den Versuch bestätigt; ich fand nämlich in 200 g Paraffin, die 14 Tage lang auf dem Sandbade mit Blei gekocht worden waren 0,464 g Blei gelöst, also 0,232 %. Bei diesem Versuche bestimmte ich auch die Menge des suspendirten Bleioxyds, welche 0,7002 % betrug.

Aehnliche Versuche bei höherer Temperatur stellte ich auch mit den Metallen Kupfer, Zinn und Magnesium an. Dabei erhielt ich folgende Resultate:

Gewöhnliches Petroleum löste nach 14tägigem Kochen nur Spuren der erwähnten Metalle.

Mit den beiden Fractionen 150°—230° und 230°—300° nahm ich keine besonderen Versuche vor, da es sich schon bei den Versuchen mit Blei gezeigt hatte, dass ihr Lösungsvermögen ebenfalls ein sehr geringes ist. Der über 300° siedende Rest des Petroleums löste nach 14tägigem Erhitzen Kupfer 0,0702 %, Zinn 0,0131 %, Magnesium 0,0062 %.

In ebenso behandeltem Paraffin fand ich: Kupfer 0,076 %, Zinn 0,0173 %, Magnesium 0,009 % gelöst und 1,45 % als Oxyd suspendirt.

3. Einwirkung von Petroleum und Paraffin auf Metalle bei erhöhter Temperatur unter Durchleiten von Luft, sowie unter vollständiger Abhaltung derselben.

A. Einwirkung unter Durchleiten von Luft.

Bei den bisherigen Lösungsversuchen der Metalle im Petroleum und Paraffin wurde regelmässig die Beobachtung gemacht, dass neben der Lösung eine im Verhältniss zu derselben nicht unbedeutende Bildung von ungelöstem Metalloxyd einhergeht. Dieser Umstand musste nothwendig zu der Vermuthung führen, dass bei dieser Einwirkung gedachter Kohlenwasserstoffe auf Metalle die Gegenwart von Luft (respektive Sauerstoff) eine ebenso

grosse Rolle spielen müsse, wie die Erhöhung der Temperatur, wenn nicht eine noch viel bedeutendere. Um mich hierüber zu orientiren, führte ich eine Reihe von Lösungsversuchen unter Durchleiten von Luft und gleichzeitigem Erwärmen aus. Bei den Versuchen mit Blei bestimmte ich auch jeweils das gebildete Bleioxyd, da sich dasselbe leicht von dem reinen Metalle mittelst Essigsäure trennen lässt. Bei Magnesium bestimmte ich neben dem gelösten Metall nur das in der Flüssigkeit suspendirte Oxyd, da die Bestimmung des an dem Drahte haftenden zu grosse Schwierigkeiten darbot. Bei Kupfer und Zinn musste ich auch auf die Bestimmung des suspendirten Oxyds verzichten, weil sicher auch etwas von den Metallen selbst, die als sehr fein gefeiltes Pulver zur Anwendung kamen, in der Flüssigkeit suspendirt war.

Bei diesen Lösungsversuchen, die bei einer Temperatur von ungefähr 130—150° auf dem Sandbade ausgeführt wurden, erhielt ich folgende Resultate:

a) Nach acht Tagen:

Metall.	Angewandte Menge des Metalls.	Angewandte Menge des Kohlenwasserstoffs.	Fraction.	Lösung.	Oxydbildung.
Pb.	150 g	300 g	Gewöhnl. Petroleum	0,130 %	3,351 %
„	„	„	150—230°	—	2,630 %
„	„	„	230—300°	Spur	3,102 %
„	„	„	über 300°	0,144 %	3,479 %
„	„	„	Paraffin	0,176 %	3,570 %
Mg.	10 g	40 g	Gew. Petr.	Spur	(0,0305 %)
„	„	„	über 300°	0,012 %	(0,324 %)
„	„	„	Paraffin	0,016 %	(0,1275 %)
Cu.	150 g	300 g	Gew. Petr.	0,040 %	Nicht bestimmt.
„	„	„	über 300°	0,052 %	„
„	„	„	Paraffin	0,061 %	„
Sn.	„	„	Gew. Petr.	0,073 %	„
„	„	„	über 300°	0,093 %	„
„	„	„	Paraffin	0,107 %	„

Die die Oxydbildung beim Magnesium angebenden Zahlen wurden in Klammern gesetzt, weil sie nicht das gesammte Magnesiumoxyd, sondern nur das in der Flüssigkeit suspendirte angeben. Das Gleiche ist bei der folgenden Tabelle der Fall.

b) Nach 14 Tagen.

Metall.	Angewandte Menge des Metalls.	Angewandte Menge des Kohlenwasserstoffs.	Fraction.	Lösung.	Oxydbildung.
Pb.	150 g	300 g	Gewöhnl. Petroleum	0,286 %	6,818 %
„	„	„	150—230°	Spur	5,463 %
„	„	„	230—300°	0,002 %	6,327 %
„	„	„	über 300°	0,324 %	6,493 %
„	„	„	Paraffin	0,415 %	7,107 %
Mg.	10 g	40 g	Gew. Petr.	Spur	(0,588 %)
„	„	„	über 300°	0,027 %	(1,631 %)
„	„	„	Paraffin	0,042 %	(2,116 %)
Cu.	150 g	300 g	Gew. Petr.	0,087 %	nicht bestimmt.
„	„	„	über 300°	0,113 %	„
„	„	„	Paraffin	0,134 %	„
Sn.	„	„	Gew. Petr.	0,152 %	„
„	„	„	über 300°	0,177 %	„
„	„	„	Paraffin	0,221 %	„

Wie sehr die Menge des gelösten Metalls einerseits von der Temperatur, andererseits von dem Mengenverhältniss zwischen Metall und Petroleum abhängig ist, zeigt folgende Zusammenstellung der Resultate einer neuen Versuchsreihe, bei welcher ich die Fraction des Petroleums, deren Siedepunkt über 300° liegt, unter Durchleiten von Luft zugleich aber auch in verschiedenen Mengenverhältnissen vierzehn Tage lang auf Blei einwirken liess:

Blei.	Petroleum.	Temperatur.	Lösung.
50 g	300 g	100° C.	0,046 %
„	„	150° „	0,147 %
„	„	200° „	0,214 %
„	„	300° „	0,073 %
150 g	„	100° „	0,277 %
„	„	150° „	0,356 %
„	„	200° „	0,432 %
„	„	300° „	0,133 %
300 g	„	100° „	0,349 %
„	„	150° „	0,400 %
„	„	200° „	0,732 %
„	„	300° „	0,185 %

Bei diesen, sowie den vorhergehenden Versuchen wurde, namentlich wo hohe Temperaturen zur Anwendung kamen, schon nach mehrstündiger Einwirkung Dunkelfärbung, reichliche Wasserbildung und starke Abscheidung von Kohle bemerkt.

Aus letzterer Tabelle ist ersichtlich, dass die Menge des gelösten Metalls mit derjenigen des überhaupt zur Anwendung gelangten innerhalb der hier eingehaltenen Grenzen wächst, für die Zunahme der Temperatur jedoch ein Maximum der Lösung zwischen 150° und 300° eintritt.

Durch diese und die in den beiden vorhergehenden Tabellen mitgetheilten Resultate erhält die oben ausgesprochene Vermuthung, dass bei der Lösung der Metalle in Kohlenwasserstoffen der Sauerstoff der Luft eine grosse Rolle spiele, eine bedeutend grössere Wahrscheinlichkeit. Zur Gewissheit wird sie durch folgende Versuche:

B. Einwirkung unter Luftabschluss.

Die über 300° siedende Fraction des Petroleums wurde zur Entfernung etwaiger Sauerstoffverbindungen wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und nach der Trennung im Scheidetrichter einer zweimaligen

Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen. Von diesem Destillate gab ich 300 g mit 150 g Bleispänen zusammen in eine Retorte und erwärmte unter stetigem Durchleiten eines Kohlensäurestromes auf etwa 200°. Die aus der Retorte entweichende Kohlensäure liess ich unter Quecksilber austreten, um ein Hineindiffundiren von Luft zu verhindern. Nach 14tägigem Erwärmen unterwarf ich das so behandelte Petroleum einer Untersuchung und fand Spuren von Blei gelöst. Bei einem in gleicher Weise ausgeführten Controlversuch erhielt ich das gleiche Resultat. Als aber bei einem dritten und vierten Controlversuch Wasserstoff an Stelle der Kohlensäure angewendet und im Uebrigen genau wie vorher verfahren wurde, fand ich keine Spur von gelöstem Blei. Auch war eine Ausscheidung von Kohle und eine dadurch veranlasste Dunkelfärbung der Flüssigkeit kaum zu bemerken.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche schien mir die Annahme, dass die Lösung der Metalle in Petroleum lediglich auf dem Einflusse der Luft resp. des darin enthaltenen Sauerstoffes beruhe, also eine Oxydationswirkung sei, ganz gerechtfertigt. Wenn nun dieses der Fall ist, so ist es höchst wahrscheinlich, dass sich die Metalle in Form von Metallsalzen organischer Säuren, die sich durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe des Petroleums gebildet haben, in Lösung befinden müssen. Ich versuchte es, ein solches Salz rein darzustellen, indem ich etwa 500 g einer Lösung bis auf wenige Cubikcentimeter abdestillirte. Dem Rückstand jedoch, der einer weit über 360° liegenden Temperatur ausgesetzt war, sehr viel ausgeschiedene Kohle enthielt und eine schwarze Masse von syrupöser Consistenz darstellte, liessen sich durch Alkohol, das gewöhnliche Lösungsmittel fettsaurer Salze, nur Spuren einer bleihaltigen Substanz entziehen, woraus ich schloss, dass etwa vorhanden gewesenes Bleisalz sich bei der zum Abdestilliren des Lösungsmittels nothwendigen sehr hohen Temperatur zersetzt haben müsse, oder aber, dass das

betreffende Metallsalz in Alkohol unlöslich ist. Ich gab daher weitere Versuche in dieser Richtung auf. Um aber doch wenigstens die Möglichkeit des Vorhandenseins solcher Salze darzuthun, untersuchte ich die Löslichkeit einiger fettsaurer Blei-Salze in Petroleum. Zu diesem Behufe stellte ich folgende Versuche an:

C. Lösung fettsaurer Salze in Petroleum.

a) 15 g entwässertes essigsaures Blei wurden mit 50 g gewöhnlichen Petroleums 8 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das hierauf abfiltrirte Oel enthielt kein Blei gelöst.

b) Derselbe Versuch wurde mit valeriansaurem Blei angestellt. Hierbei ergaben sich deutliche Spuren von Blei im Filtrate.

c) 20 g in der Apotheke käuflichen Bleipflasters, das seiner Bereitungsweise nach ein Gemisch von stearin-, palmitin- und ölsaurem Blei enthält, wurden mit 50 g gewöhnlichen Petroleums 8 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. In diesem Falle enthielt das abfiltrirte Petroleum 1,9 % Blei, was einer Lösung von etwa 5 % Bleisalz entspricht.

Diese Versuche bilden nicht nur eine Stütze für die Wahrscheinlichkeit der Annahme, dass sich bei Behandlung von Metallen mit Petroleum Metallsalze bilden und in Lösung gehen, sondern sie geben auch eine ganz befriedigende Erklärung des Umstandes, dass sich in den niedriger siedenden Antheilen des Petroleums weniger Metall löst, als in den hochsiedenden. Es ist dieses hiernach desshalb der Fall, weil die Bleisalze der Fettsäuren mit geringerem Molekulargewicht, die ja in den niedriger siedenden Fractionen die Bedingungen zu ihrer Bildung vorfinden, weniger löslich oder ganz unlöslich in Petroleum sind, während die Salze der höhern Fettsäuren, die sich vorzugsweise in den hochsiedenden Bestandtheilen des Petroleums bilden werden, sich in ziemlicher Menge

lösen. Auch die auf den ersten Blick befremdende Thatsache, dass die Lösung bei 300° eine geringere ist, als bei niedrigeren Temperaturen, erklärt sich aus dieser Annahme; denn es ist höchst wahrscheinlich, dass das eventuell gebildete Metallsalz sich bei der hohen Temperatur wieder zersetzt, oder dass eine tiefer gehende Oxydation des Petroleums erfolgt, wobei keine oder nur ganz geringe Mengen von Säuren entstehen.

Was die Bildung der Salze betrifft, so sprechen die erhaltenen Resultate für folgenden Verlauf der Prozesse: Das Petroleum absorbirt Sauerstoff und wird durch einen Theil desselben oxydirt, wobei Säuren entstehen, während der andere Theil des Sauerstoffs auf die anwesenden Metalle unter Oxydbildung übertragen wird, welche Oxyde sich alsdann mit den Säuren zu Salzen vereinigen. Neben dieser directen Oxydation der Kohlenwasserstoffe findet jedenfalls auch noch eine indirekte, durch die gebildeten Oxyde selbst statt, wie aus einem sogleich mitzutheilenden Versuche hervorgeht. Nach letzterer Annahme müssten sich solche Metalle, deren Oxyde ihren Sauerstoff leicht abgeben, viel leichter in Petroleum lösen, als andere. Dieses trifft in Bezug auf Blei und Natrium auch vollkommen zu. Denn letzteres Metall löst sich, obwohl es sich unter Petroleum sehr rasch oxydirt, nicht in demselben auf, weil es seinen Sauerstoff viel zu fest hält, als dass derselbe oxydirend und somit säurebildend wirken könnte.

Dass das Petroleum wirklich Sauerstoff absorbirt und durch Bleioxyd oxydirt wird, stellte ich durch folgende Versuche fest:

D) Uebertragung von Sauerstoff auf Petroleum.

a. Direkt.

Zwei Röhren von gleichem Inhalte wurden je mit einem kleinen Glasballon, von denen der eine 8,4 g

Petroleum vom Siedepunkt 150—230°, der andere ebensoviel über 300° siedendes enthielt, beschickt. Hierauf wurden dieselben bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit reinem Sauerstoff gefüllt, am Ende in eine Spitze ausgezogen, zugeschmolzen und nach Zertrümmerung der Ballons durch Schütteln zwei Tage lang im Bombenkasten einer Temperatur von etwa 90—100° ausgesetzt. Nach dem Erkalten wurden die Spitzen dieser Röhren unter Wasser abgebrochen und durch Messen des eingedrungenen Wassers ergab sich, dass das niedriger siedende Oel 21, das andere 32 cbcm Sauerstoff absorbirt hatte. Da diese Zahlenwerthe, sowie ihr Unterschied weit über der Grenze des durch Unterlassung der bei genauen Messungen gebotenen Reductionsrechnungen entstandenen Fehlers liegen, so ist hiermit bewiesen, dass das Petroleum Sauerstoff absorbirt, und zwar, dass diese Eigenschaft den höher siedenden Theilen in grösserem Maasse zukommt, als den leichtsiedenden. Dieser letztere Umstand erklärt nun auch die Verschiedenheit in der Menge des Bleioxyds, das bei Behandlung gleicher Quantitäten von Blei mit Petroleum von verschiedenen Siedepunkten gebildet wurde.

b. Durch Bleioxyd.

100 g gewöhnlichen Petroleums wurden mit 50 g Bleioxyd unter Luftabschluss mittelst Kohlensäure bei öfterem Umschütteln 32 Stunden lang gekocht. Die hierbei stattfindende Wasserbildung bewies zur Genüge die Einwirkung des Bleioxyds auf das Petroleum. Allerdings wurden hierbei nur 0,006 % Blei gelöst, allein diese geringe Lösung scheint durch eine zu weitgehende Oxydation durch die Bleiglätte veranlasst worden zu sein, wofür insbesondere die im Verhältniss zum gelösten Blei auffallend starke Wasserbildung spricht. Aus diesem Versuche geht hervor, dass die oben ausgesprochene Behauptung, dass auch eine indirekte Oxydation des Petroleum stattfinde, sehr gerechtfertigt ist.

Fasse ich nun die bisher gewonnenen Resultate zusammen, so lassen sich dieselben kurz folgendermassen aussprechen:

I. Das Petroleum wird bei Berührung mit Sauerstoff direkt oxydirt.

II. Dasselbe ist im Stande, absorbirten Sauerstoff an darin befindliche oxydirbare Substanzen zu übertragen unter Bildung von Oxyden, die es dann vermöge der in ihm selbst durch die Eigenoxydation entstandenen Säuren löst.

Um ausser der Oxydation von Metallen noch einen andern Maassstab für die Uebertragung von Sauerstoff auf andere Körper zu erhalten, führte ich noch folgende Versuche aus:

4. Uebertragung von Sauerstoff auf eine Lösung von arseniger Säure.

200 cbcm einer Lösung von arseniger Säure wurden in einem flachen Gefässe mit dem gleichen Volumen gewöhnlichen Petroleums in einem flachen Gefässe überschichtet und bei gewöhnlicher Lufttemperatur einen Monat lang stehen gelassen. Den Gehalt der Lösung an As_2O_3 bestimmte ich vor und nach der Einwirkung mittelst einer Jodlösung, von der 1 cbcm 0,00165 g As_2O_3 anzeigte. Die Resultate beider Bestimmungen sind folgende:

a) Vor der Einwirkung des Petroleums:

10 cbcm der Lösung wurden auf 250 cbcm verdünnt und hiervon wiederum 10 cbcm zu Titration verwendet. Verbrauch an Jodlösung = 20 cbcm; somit enthielt die ganze Flüssigkeit $20 \cdot 25 \cdot 20 \cdot 0{,}00165$ g As_2O_3 = 16,5 g As_2O_3.

b) Nach der Einwirkung des Petroleums.

Bei genau dem gleichen Verfahren wie bei a) wurden nur 18,6 cbcm Jodlösung verbraucht. Die Lösung enthielt also nur noch

$20 \cdot 25 \cdot 18{,}6 \cdot 0{,}00165$ g As_2O_3 = 15,345 g As_2O_3.

Somit waren oxydirt 1,155 g As_2O_3.

Dieses entspricht nach der Formel $As_2O_3 + O_2 = As_2O_5$ einer Sauerstoffaufnahme von $\frac{32 \cdot 1{,}155}{198} = 0{,}18$ g O.

In Cubikcentimeter umgerechnet macht dieses ungefähr 125 cbcm O. Es kommt somit auf jeden Tag eine Aufnahme von 4,17 cbcm O.

Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die ganze Einwirkung in einem ungeheizten Raume bei strenger Winterkälte stattfand. Bei etwas höherer Temperatur wäre, meinen weiter unten mit Terpentinöl erhaltenen Resultaten nach zu schliessen, die Aufnahme von Sauerstoff eine beträchtlichere gewesen; es wurde jedoch höhere Temperatur vermieden, um ein allzurasches Verdunsten des Petroleums zu verhindern. Ferner möchte ich schon hier darauf aufmerksam machen, dass die Uebertragung von Sauerstoff variirt mit der Dicke der Schicht des Petroleums, mit den relativen Mengen von letzterem und As_2O_3 und mit der Grösse der Flüssigkeitsoberfläche. Der Einfluss dieser verschiedenartigen Bedingungen auf die Uebertragung des Sauerstoffs wird weiter unten durch Versuche, welche ich in gleicher Richtung und ausführlicher mit Terpentinöl vorgenommen habe, einer eingehenden Betrachtung unterzogen werden. An der gleichen Stelle wird auch eine nähere Beschreibung und Begründung der Methode, nach welcher die Uebertragung der Sauerstoffmengen bestimmt wurde, gegeben.

II. Terpentinöl.

Im Anschluss an die mit Petroleum und Paraffin ausgeführten Versuche führte ich noch die folgenden mit Terpentinöl aus. Ich hielt dabei im Allgemeinen den vorstehend beobachteten Gang ein, nur mit dem Unterschiede, dass ich mich bei der Untersuchung des Verhaltens gegen Metalle nur auf Blei beschränkte, weil dieses, wie aus den Versuchen mit Petroleum hervorgeht, gegenüber den andern von mir verwendeten Metallen die grösste Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen zeigt. Ferner behandelte ich den Abschnitt über das Verhalten gegen arsenige Säure etwas ausführlicher und knüpfte daran noch ein neues Kapitel, in welchem ich auf die Natur des im sogenannten „ozonisirten" Terpentinöl wirksamen oxydirenden Körpers etwas näher einzugehen versuchte.

I. Einwirkung von Terpentinöl auf Blei bei gewöhnlicher Temperatur.

a) 20 g Bleischnitzel wurden mit 50 g frisch destillirten Terpentinöls übergossen und 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die hierauf nach der beim Petroleum und Paraffin beschriebenen Methode vorgenommene Bestimmung des Bleis ergab nur unwägbare Spuren von gelöstem Blei.

b) Der gleiche Versuch, mit altem Terpentinöl durchgeführt, ergab 0,0522 % gelöstes Blei. Hierbei hatte sich ein röthlicher Körper ausgeschieden, den ich anfangs für eine Sauerstoffverbindung des Bleis hielt; derselbe wurde abfiltrirt, erwies sich jedoch als eine organische Bleiverbindung. Er lieferte beim Glühen im Porzellantiegel 0,119 g Bleioxyd = 0,0115 g Blei. Im Ganzen waren also hierbei 0,0752 % Blei in Bleisalz übergeführt worden.

Eine direkte Oxydation des Metalls war bei diesem Versuche nicht zu bemerken.

c) Eine dritte Probe von 20 g feingeschnittenem Blei und 50 g frischem Terpentinöl ergab bei 14tägiger Einwirkung 0,0722 % gelöstes Blei. Hierbei war in Folge einer ganz geringen Ausscheidung der vorstehend erwähnten Bleiverbindung eine schwache Trübung entstanden.

d) 20 g Bleispäne wurden mit 50 g altem Terpentinöl übergossen und nach vierzehntägiger Einwirkung untersucht. Es waren 0,1435 % Blei in Lösung gegangen. Die ausgeschiedene Bleiverbindung ergab 0,1329 g Bleioxyd = 01234 g Blei. Im Ganzen waren also 0,3903 % Blei in Bleisalz übergeführt worden.

2. Einwirkung von Terpentinöl auf Blei bei erhöhter Temperatur.

a) Frisches Terpentinöl und Blei wurden in dem mehrfach erwähnten Verhältniss auf dem Wasserbade erwärmt.

Es gingen hiebei in Lösung

bei 2tägigem Erwärmen 0,085 % Pb
„ 8- „ „ 0,265 % „
„ 14- „ „ 0,714 % „ .

Von Ausscheidung einer organischen Bleiverbindung war hierbei nichts zu bemerken; ebensowenig fand Bildung von ungelöstem Bleioxyd statt.

b) Den gleichen Versuch stellte ich auch mit altem Terpentinöl an; es ergaben sich dabei folgende Resultate:

Nach 2 Tagen waren gelöst 0,5780 % Pb
„ 8 „ „ „ 0,9825 % „
„ 14 „ „ „ 1,8512 % „ .

Auch hiebei hatte keine Ausscheidung eines Bleisalzes oder von ungelöstem Bleioxyd stattgefunden.

3. Einwirkung von Terpentinöl auf Blei bei erhöhter Temperatur und unter Durchleiten von Luft.

a) 20 g Blei wurden mit 50 g frischem Terpentinöl übergossen und in einer Retorte unter beständigem Durchleiten von Luft auf dem Drahtnetze mässig erwärmt. Die Resultate dieses Versuches sind folgende:

Nach 8 Tagen waren gelöst 0,938 % Pb
„ 14 „ „ „ 2,0455 % „

b) In analoger Weise behandelte ich Blei mit altem Terpentinöl und gelangte zu folgenden Zahlen:

Lösung nach 8 Tagen 1,7385 % Pb
„ „ 14 „ 4,083 % „

Bei diesen beiden Versuchen fand auch eine ziemlich starke Bildung von Bleioxyd statt, auf dessen quantitative Bestimmung ich verzichtete.

Es ergibt sich also auch aus der Einwirkung von Terpentinöl auf Blei und zwar bezüglich der Quantität des gelösten Metalls in noch deutlicherer Weise als beim Petroleum, dass die Metalle um so heftiger angegriffen werden, je länger die Dauer der Einwirkung, je inniger die dabei stattfindende Berührung des Oels mit dem Sauerstoff (Durchleiten von Luft) ist, und bei je höherer Temperatur dieselbe erfolgt Dass altes Terpentinöl, was bei diesen Versuchen gleichbedeutend ist mit einem Terpentinöl, welches vorher schon lange der Luft ausgesetzt war, lösender auf Metalle wirkt, als frisches, kann hiernach nicht mehr auffallen, denn es muss hierbei nahezu der gleiche Effekt eintreten, wie wenn das Terpentinöl lange Zeit in Gegenwart von Luft auf die Metalle eingewirkt hätte.

4. Sauerstoffübertragung des Terpentinöls auf oxydirbare Salze.

A. Altes Terpentinöl.

Die oxydirende Wirkung des Terpentinöls auf fremde Körper schien mir am leichtesten dadurch bestimmbar,

dass ich es auf Lösungen solcher Salze einwirken liess, die vermöge ihrer chemischen Eigenschaften den zur Wirkung gekommenen Sauerstoff auf leichte und bequeme Art ermitteln lassen, so dass es möglich ist, mehrere Bestimmungen nebeneinander rasch zur Ausführung zu bringen.

a) Eisenoxydulammoniumsulfat.

Als in erster Linie hierhergehörig betrachtete ich das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak. In einer Lösung dieses Salzes wurde der Eisenoxydulgehalt durch Titriren mit Kaliumpermanganat von bekanntem Titer festgestellt. Je 200 cbcm dieser Lösung wurden dann mit 300, 250, 200, 150, 100, 50, 10 cbcm alten Terpentinöls in Krystallisirschalen von gleichen Dimensionen überschichtet und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden nahm ich die erste Bestimmung vor. Ich pippetirte zu diesem Zwecke aus jedem der aufgestellten Gefässe 10 cbcm der Salzlösung heraus, gab sie in einem Becherglase mit etwas Schwefelsäure und Wasser zusammen und setzte Kaliumpermanganatlösung zu. Allein anstatt, wie zu erwarten war, jetzt weniger zur Hervorbringung der Rothfärbung zu gebrauchen, musste ich einige Cubikcentimeter mehr zusetzen, als vor der Einwirkung des Terpentinöls. Ausserdem war auch der Endpunkt der Reaktion nur sehr schwierig festzustellen, weil die Entfärbung zwar anfangs sehr rasch vor sich ging, allmählig sich aber so verlangsamte, dass es unmöglich war, einen bestimmten Punkt festzuhalten. Nach 24stündigem und noch viel mehr bei zweitägigem Stehen der Proben war der Verbrauch an Chamäleonlösung noch grösser und stand zu der Menge des angewandten Eisenoxyduls in gar keinem Verhältniss mehr. Von den Titrationen sei beispielshalber hier nur eine erwähnt:

Verbrauch von Chamäleonlösung vor der Einwirkung	=	30,5 cbcm
„ nach 72 Stunden		94 „
Also Mehrverbrauch		63,5 cbcm,

welcher jedenfalls denjenigen organischen Verbindungen zuzuschreiben ist, die sich unter dem Einfluss des Sauerstoffs in dem Terpentinöl bilden, von der Eisenoxydulsalzlösung aufgenommen werden und die Chamäleonlösung reduciren. Ich musste daher die Versuche mit Eisenoxydulammoniumsulfat aufgeben.

b) Einwirkung auf Jodkalium.

Da vielfach die Wahrnehmung gemacht wurde, dass altes Terpentinöl aus Jodkalium Jod ausscheidet, woraus man auf Gegenwart von Ozon schliessen zu müssen glaubte, so beschloss ich, an Stelle des Mohr'schen Salzes Jodkalium anzuwenden und das ausgeschiedene Jod mittelst einer empirischen Lösung von arseniger Säure zu titriren. Ich stellte also wieder einige Gefässe mit Jodkaliumlösung von bestimmter Concentration und darüber geschichtetem Terpentinöl auf. Schon nach einigen Minuten fand Ausscheidung von Jod statt. Aber bei längerem Stehen bemerkte ich, dass das Jod von dem Terpentinöl grösstentheils aufgelöst wurde, und da bekanntlich beide Körper sehr leicht unter Bildung von Cymol und Jodwasserstoff auf einander wirken, so musste ich auch diese Versuche aufgeben.

c) Einwirkung auf arsenige Säure.

Nun schlug ich den umgekehrten Weg ein, indem ich eine Lösung von Natriumarsenit mit Terpentinöl überschichtete und in bestimmten Zeitintervallen das noch nicht oxydirte Salz durch Titration mit Jodlösung bestimmte, woraus sich dann leicht die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs ergab. Bevor ich jedoch zur Ausführung dieser Versuche schritt, überzeugte ich mich durch einen Vorversuch, dass das Jod nicht durch die aus dem Terpentinöl in die Arsenitlösung übergehenden Oxydationsprodukte beeinflusst wird. Zu diesem Behufe überschichtete ich 50 cbcm destillirten Wassers mit der

doppelten Menge alten Terpentinöls und liess dasselbe 4 Tage lang stehen. Alsdann nahm ich 10 cbcm Wasser heraus, setzte etwas Stärkekleister zu und fügte etwas sehr verdünnte Jodlösung bei. Schon nach Zusatz von 0,2 cbcm dieser Lösung trat Blaufärbung ein, obwohl eine beträchtliche Menge organischer Substanzen in das Wasser übergegangen war, wie ich mich durch Titration mit Chamäleonlösung überzeugte. Die fraglichen Substanzen wirken also gar nicht oder nur äusserst wenig auf Jod ein, denn jene 0,2 cbcm der Jodlösung sind auch nothwendig, um in ganz reinem, mit Stärkekleister versetztem Wasser die gleiche Farbennuance hervorzubringen. Ich nahm daher keinen Anstand, eine grössere Reihe von Versuchen nach der beabsichtigten Methode durchzuführen.

Bevor ich die Resultate derselben mittheile, möge mir eine ausführliche Beschreibung der Methode, nach welcher die Sauerstoffaufnahme jeweils bestimmt wurde, gestattet sein. Zunächst stellte ich mir eine Lösung arseniger Säure dar, die im Liter genau 9,9 g Arsentrioxyd enthielt. Diese Lösung diente als unveränderliche Basis zur Darstellung und Controle der Jodlösung, mit welcher ich die nöthigen Titrationen ausführte. Sodann löste ich 165 g Arsentrioxyd mit etwa der doppelten Menge Natriumcarbonat in Wasser, filtrirte und verdünnte auf 2 Liter. Dieser Lösung bediente ich mich zur Ausführung der Versuche. Die Jodlösung wurde so gestellt, dass 6 cbcm von ihr = 1 cbcm der als Basis dienenden As_2O_3-Lösung entsprachen; es enthielten somit 10 cbcm Jodlösung 0,004175 g Jod und waren im Stande 0,00165 g As_2O_3 zu As_2O_5 zu oxydiren, entsprachen also 0,000267 g Sauerstoff. Bei der Titration des arsenigsauren Natriums vor und nach der Einwirkung des Terpentinöls wurde nun folgendermassen verfahren:

10 cbcm der Lösung wurden auf 250 cbcm verdünnt und von dieser verdünnten Lösung kamen nun 10 cbcm

zur Titration in Anwendung. Verbraucht wurden vor der Einwirkung des Terpentinöls 20 cbcm der Jodlösung. Die betreffende Natriumarsenitlösung enthält somit in $^2/_5$ cbcm $20 \cdot 0{,}00165$ g As_2O_3 oder in 100 cbcm 8,25 g As_2O_3. Es ist nun klar, dass bei der Titration nach der Einwirkung des Terpentinöls immer weniger als 20 cbcm Jodlösung nöthig waren, weil ein Theil des Natriumarsenits schon durch den aus dem Terpentinöl übertragenen Sauerstoff oxydirt worden war. Die Menge dieses übertragenen Sauerstoffs ergab sich leicht aus der Differenz der verbrauchten Jodlösung, indem ich dieselbe mit 0,06675 multiplicirte. Denn bei Anwendung von 100 cbcm As_2O_3-Lösung, wie es bei den folgenden Versuchen stets geschah, entspricht der Differenz 1 die Uebertragung von 0,06675 g Sauerstoff, wie aus der Proportion $\frac{2}{5} : 0{,}000267 = 100 : x$ hervorgeht.

Ausführung der Versuche.

a) In 4 gleichen Krystallisirschalen wurde arsenige Säure mit Terpentinöl überschichtet und zwar in folgenden Verhältnissen:

1) 100 cbcm Natriumarsenit + 150 cbcm Terpentinöl
2) 100 „ „ + 100 „ „
3) 100 „ „ + 50 „ „
4) 100 „ „ + möglichst dünne Schicht, etwa 5—8 cbcm.

Nach 5tägigem Stehenlassen bei durchschnittlich 18° C. wurde titrirt, und es ergaben sich dabei folgende Resultate:

Angewandtes Terpentinöl.	Differenz der verbrauchten Jodlösung vor u. nach der Einwirkung	Sauerstoffübertragung. Im Ganzen.	Pro Cubikcentimeter des Oels.
cbcm	cbcm		
1) 150	6,6	0,44055 g = 307 cbcm	0,00294 g = 2 cbcm
2) 100	6,3	0,42052 g = 295 „	0,0042052 g = 2,95 „
3) 50	5,1	0,39925 g = 279 „	0,00798 g = 5,58 „

Da das Terpentinöl ziemlich leicht verdunstet, so zerriss in dem vierten Gefässe das auf der Arsenitlösung befindliche Oelhäutchen und dieselbe verlor einen Theil ihres Wassers durch Verdunstung, wodurch sie concentrirter wurde und ein negatives, unbrauchbares Resultat lieferte.

b) Der nämliche Versuch wurde nochmals in engeren aber unter sich gleichen Gefässen ausgeführt; hierbei ergab sich nach 5tägiger Einwirkung;

Angewandtes Terpentinöl.	Differenz der verbrauchten Jodlösung vor u. nach d. Einwirkung.	Sauerstoffübertragung. Im Ganzen.	Pro Cubikcentimeter des Oels.
1) 150 cbcm	6,05 cbcm	0,4005 g = 279,5 cbcm	0,00267 g = 1,9 cbcm.
2) 100 „	5,6 „	0,3738 „ = 260,8 „	0,00374 „ = 2,6 „
3) 50 „	4,6 „	0,30705 „ = 214,2 „	0,00614 „ = 4,3 „

Es ist aus den beiden vorstehenden Versuchsreihen klar ersichtlich, dass durch eine dünnere Schicht verhältnissmässig mehr Sauerstoff übertragen wird, als durch eine dickere, und zwar stehen die pro 1 cbcm übertragenen Sauerstoffmengen zur Dicke der Schicht nahezu in umgekehrter Proportion.

c) Um den Einfluss der Temperatur auch bei diesen Versuchen festzustellen, führte ich eine Reihe ähnlicher Versuche bei strenger Winterkälte in einem ungeheizten Raume aus. Auf je 100 cbcm As_2O_3-Lösung schichtete ich in unter sich gleichen Gefässen, 250, 200, 150, 100, 50 cbcm Terpentinöl. Nach 8 Tagen wurde die Titration ausgeführt. Die hierbei erhaltenen Resultate sind folgende:

Angewandtes Terpentinöl.	Differenz der verbrauchten Jod-Lösung.	Sauerstoffübertragung. Im Ganzen.	Pro Cubikcentimeter des Oels.
cbcm	cbcm		
1) 250	1,7	0,113475 g = 79,2 cbcm	0,0004539 g = 0,32 cbcm
2) 00	1,15	0,076763 g = 53,6 „	0,0003838 g = 0,268 „
3) 150	0,9	0,060075 g = 41,9 „	0,0004006 g = 0,275 „
4) 100	0,65	0,043387 g = 30,3 „	0,0004339 g = 0,303 „
5) 50	0,6	0,040050 g = 27,9 „	0,0008010 g = 0,558 „

Es findet also bei niedrigerer Temperatur eine bedeutend schwächere Sauerstoffübertragung statt. Auch hierbei ist eine relative Steigerung der Uebertragung pro Cubikcentimeter mit der Abnahme der Dicke der Schicht zu bemerken. Die beiden ersten Zahlen der letzten Columne vorstehender Tabelle scheinen zwar dieser Beobachtung zu widersprechen, allein ich erkläre mir diesen Widerspruch folgendermassen: Die Uebertragung von Sauerstoff durch altes Terpentinöl geht in einer doppelten Weise vor sich. Es findet nämlich erstens direkte Uebertragung aus der Luft auf die As_2O_3-Lösung statt und zweitens eine Abgabe des schon von früher her im Terpentinöl aufgehäuften Sauerstoffs. Letzterer Vorgang scheint sich rascher zu vollziehen als der erstere, woraus sich die anfänglich stärkere Wirkung in dickerer Schicht erklärt.

Wegen der leichten Verdunstbarkeit des Terpentinöls unterliess ich es, Versuche in dieser Richtung bei erhöhter Temperatur auszuführen.

Dagegen suchte ich noch festzustellen, welchen Einfluss die Concentration der As_2O_3-Lösung auf die Menge des übertragenen Sauerstoffs ausübt. Zu diesem Zwecke überschichtete ich je 100 cbcm dieser Lösung in verschiedenen Verdünnungen mit 100 cbcm Terpentinöl, und zwar in folgenden Verhältnissen:

	d) As_2O_3-Lösung	Gehalt an As_2O_3	Terpentinöl.
1)	100 cbcm.	8,25 g	100 cbcm
2)	„ „	4,125 g	„ „
3)	„ „	2,75 g	„ „
4)	„ „	2,0625 g	„ „

Nach vierzehntägigem Stehenlassen dieser Proben bei strenger Winterkälte, in ungeheiztem Raume schritt ich zur Titration. Dieselbe wurde in der Weise ausgeführt, dass ich von der ersten Lösung 10 cbcm, von der zweiten 20, von der dritten 30 und von der vierten 40 auf 250 cbcm verdünnte und im Uebrigen genau wie früher verfuhr. Es ergaben sich hierbei folgende Resultate:

Differenz der verbrauchten Jodlösung vor und nach der Einwirkung.	Sauerstoffübertragung	
	Im Ganzen.	Pro Cubikcentimeter des Oels.
1) 1,4 cbcm	0,09345 g = 65,2 cbcm	0,0009345 g = 0,65 cbcm
2) 1,2 „	0,08010 g = 55,9 „	0,0008010 g = 0,56 „
3) 0,9 „	0,060075 g = 41,9 „	0,00060075 g = 0,42 „
4) 0,6 „	0,04005 g = 27,9 „	0,0004005 g = 0,28 „

Es ist hieraus ersichtlich, dass die Sauerstoffübertragung eine um so stärkere ist, je concentrirter die Lösung des oxydirbaren Salzes.

B. Frisch destillirtes Terpentinöl.

In drei Krystallisirschalen wurden je 100 cbcm der As_2O_3-Lösung mit dem gleichen Volumen Terpentinöl überschichtet. Die Dicke der Schichten war in den drei Gefässen bezüglich 1,6 cm, 0,7 cm und 0,3 cm. Nach 8tägigem Stehenlassen an der Luft war bei der dicksten Schicht noch keine Sauerstoffübertragung bemerkbar, während die mittlere Schicht 0,0001335 g Sauerstoff = etwa 0,1 cbcm und die dünnste 0,000267 g = 0,18 cbcm pro 1 Cubikcentimeter des angewandten Oels übertragen hatte. Nach weiteren 14 Tagen war das Resultat der Titration folgendes:

	Uebertragung von Sauerstoff pro 1 cm Oel.		
Dickste Schicht	0,00001335 g	= (ungefähr)	0,01 ebem
Mittlere „	0,00073425 g	=	0,51 „
Dünnste „	0,00086775 g	=	0,60 „

Frisch destillirtes Terpentinöl überträgt somit bedeutend schwächer als altes. Aber auch hier bestätigt sich die oben gemachte Wahrnehmung, dass in dünnerer Schicht die Uebertragung relativ rascher vor sich geht, als in dickerer.

4. Absorption von Sauerstoff durch Terpentinöl.

Die bei vorstehenden Versuchen in weit grösserem Maasse als bei dem Petroleum wahrgenommene oxydirende Wirkung des Terpentinöls liess auf eine bedeutende Absorptionsfähigkeit desselben dem Sauerstoff gegenüber schliessen. Versuche zur Feststellung dieses Absorptionsvermögens wurden schon von Kingzett[1]) mit verschiedenen Terpentinölsorten gemacht, und es ergaben sich für die im Handel vorkommenden Terpentinöle sehr grosse Unterschiede in dieser Beziehung. Kingzett gibt keine absoluten Zahlen an, sondern er vergleicht nur den durch die verschiedenen Terpentinöle absorbirten Sauerstoff dem Volumen nach, wobei er das Volum des vom russischen Terpentinöl absorbirten = 100 setzt. Er findet:

Russisches Terpentinöl	= 100.
Schwedisches „	= 100.
Schweizer „	= 89,4.
Amerikanisches „	= 78,9.
Eukalyptusöl	= 75,0.
Verfälschtes schwedisches Terpentinöl	= 52,6.
Destillirtes amerikanisches „	= 42,1.

[1]) Chem. News. Vol. 59 p. 279.

Um ein absolutes Maass für die Absorption von Sauerstoff durch Terpentinöl zu bekommen, führte ich folgende Versuche mit amerikanischem Terpentinöl aus.

a) Die graduirte Röhre des Apparates von Cl. Winkler zur technischen Gasanalyse wurde mit reinem Sauerstoff von 1 Atmosphäre Druck gefüllt. In die andere Röhre wurde Terpentinöl gebracht und nach Herstellung der Communikationen hiervon durch Anwendung eines geringen Drucks 10 cbcm in die graduirte Röhre gepresst und letztere beiderseitig abgeschlossen. Alsdann entfernte ich das überschüssige Terpentinöl aus der andern Röhre, welche nun mit Wasser beschickt wurde. Während der Einwirkung wurde der Apparat nun so gestellt, dass die Röhre mit Terpentinöl eine horizontale Lage hatte, damit letzteres dem Sauerstoff eine möglichst grosse Oberfläche darbot. Beim Ablesen, welches anfangs alle 12, später alle 24 Stunden stattfand, wurden die Röhren natürlich wieder vertikal gerichtet und jedesmal in beiden gleiches Niveau hergestellt. Allerdings wurde beim jeweiligen Ablesen immer dadurch, dass sich in der einen Röhre eine Flüssigkeitssäule von Wasser, in der andern eine gleich hohe von Wasser und Terpentinöl befand, wegen der Verschiedenheit der specifischen Gewichte beider ein kleiner Fehler begangen. Derselbe ist jedoch so gering, dass er bei diesen Bestimmungen kaum in Betracht kommt. Die Resultate dieses Versuchs sind folgende:

Zeit der Einwirkung	Absorbirter Sauerstoff	Zunahme der Absorption
12 Stunden	4,6 cbcm	4,6 cbcm
24 „	6,2 „	1,6 „
36 „	0,3 „	3,1 „
48 „	9,4 „	0,1 „
3 Tage	9,6 „	0,2 „
4 „	12,5 „	2,9 „
5 „	15,4 „	2,9 „
6 „	16,9 „	1,5 „

Zeit der Einwirkung.	Absorbirter Sauerstoff.	Zunahme der Absorption.
7 Tage	23,6 cbcm	6,7 cbcm
8 „	32,6 „	9,0 „
9 „	38,5 „	5,9 „
10 „	45,3 „	6,8 „
$10^1/_2$ „	55,2 „	9,9 „

Die etwas starke Absorption in den ersten zwölf Stunden erklärt sich aus dem kleinen Ueberdruck, der im Anfang in der Röhre herrschte. Die grosse Unregelmässigkeit in der Absorption ist jedenfalls eine Folge von äusseren Einflüssen, die sich bald mehr, bald weniger geltend machten. Dahin rechne ich hauptsächlich die verschieden starken Lichtwirkungen, sowie die Temperaturschwankungen des Zimmers, die gerade zu der Zeit, als ich diese Versuche ausführte, wegen der strengen Winterkälte sehr gross waren.

b) Um fernerhin unter möglichst gleichen äusseren Bedingungen zu arbeiten, wählte ich zu den folgenden Versuchen einen heizbaren dunkeln Raum, der auf constanter Temperatur erhalten werden konnte. Anstatt des Wassers, auf welches ein Theil der im Terpentinöl durch den absorbirten Sauerstoff entstehenden Oxydationsprodukte übertragen wurde, wie aus seiner sauern Reaction und oxydirenden Wirkung hervorging, versuchte ich Quecksilber als Sperrflüssigkeit anzuwenden; allein bei einem unter diesen Verhältnissen ausgeführten Absorptionsversuche machte ich die Wahrnehmung, dass dieses noch weniger als Wasser geeignet sei. Es wurde nämlich durch das Terpentinöl und die in ihm gebildeten Oxydationsprodukte schon nach 3tägigem Einwirken dermassen verändert, dass es an den Wandungen der Röhre hängen blieb und so ein auch nur annähernd richtiges Ablesen unmöglich machte. Es bildete sich dabei eine geringe Menge einer röthlichen Substanz, welche aller Wahrscheinlichkeit nach aus Quecksilberoxyd bestand, ein Be

weis, dass auch hierbei eine Uebertragung von Sauerstoff auf Quecksilber stattfindet.

Da sich eine andere geeignete Sperrflüssigkeit nicht fand, war ich genöthigt, mich bei den folgenden Versuchen wieder des Wassers zu bedienen. Um aber wenigstens eine direkte Sauerstoffaufnahme durch Wasser auszuschliesen, wurde letzteres vorher mit Sauerstoff gesättigt. Auch wandte ich nicht mehr den Winkler'schen Apparat an, sondern bediente mich zweier an einem Gestelle befestigten Glasröhren, die am untern Ende durch einen ziemlich langen Gummischlauch mit einander in Verbindung standen und von denen die eine in 100 cbcm eingetheilt war. Zuerst füllte ich nun den Apparat etwa zur Hälfte mit Wasser und gab sodann in die graduirte Röhre 10 cbcm Terpentinöl. Hierauf schloss ich letztere durch einen Kork, der in einer Bohrung ein Stückchen sehr dünnen Glasrohrs trug, über welches ein Schlauchende geschoben war. Nun wurde durch Hochstellung der nicht graduirten Röhre das Steigen der Flüssigkeiten in der andern bis zum obern Rande bewirkt, worauf das Schlauchende mit einem Sauerstoffgasometer verbunden wurde. Während des Eintretens von Sauerstoff senkte ich die nichtgraduirte Röhre soweit, dass gerade 90 cbcm Sauerstoff eindringen konnten. Alsdann schloss ich den Verbindungsschlauch beider Röhren durch einen Quetschhahn, nahm den Sauerstoffzuleitungsschlauch ab und schmolz das Ende des in dem Korke steckenden Glasröhrchens rasch zu, während welcher Operation der Sauerstoff in der Röhre sich leicht mit dem äussern Luftdruck ausgleichen konnte. Hierauf wurde die Absorptiometerröhre in horizontale Lage gebracht, damit die Oberfläche des Terpentinöls möglichst gross würde, und ich las dann alle 12 oder 24 Stunden die noch vorhandene Menge des Sauerstoffs ab. Dass ich vor dem Ablesen jedesmal den Quetschhahn am Verbindungsschlauch abnahm, beide Röhren parallel und so stellte, dass in beiden

gleiches Niveau herrschte, braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden.

In dieser Weise führte ich vier Versuche nebeneinander aus und zwar zwei mit frisch destillirtem und zwei mit altem Terpentinöl. Ich unternahm diese Parallelversuche mit altem und frischem Oel in der Erwartung, die stärkere Absorptionsfähigkeit solchen Oeles, das schon längere Zeit der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt war, noch deutlicher hervortreten zu sehen, als in Versuch a), wo sie sich wegen der sehr unregelmässigen Absorption nicht deutlich genug erkennen lässt. Diese Erwartung wurde denn auch bestätigt, wie aus den nachstehend mitgetheilten Resultaten hervorgeht:

c)	Frisches Oel.		Altes Oel.	
Dauer.	Absorption.	Zunahme.	Absorption.	Zunahme.
12 Stunden	0,5 cbcm	0,5 cbcm	3,0 cbcm	3,0 cbcm
24 „	1,0 „	0,5 „	6,1 „	3,1 „
36 „	1,5 „	0,5 „	12,0 „	5,9 „
60 „	3,0 „	1,5 „	19,0 „	7,0 „
3½ Tage	5,4 „	2,4 „	36,7 „	17,7 „
4½ „	7,5 „	2,1 „	38,6 „	1,9 „
5½ „	11,3 „	3,8 „	46,8 „	8,2 „
6½ „	21,6 „	10,3 „	54,0 „	7,2 „
7½ „	35,2 „	14,6 „	65,0 „	11,0 „
8½ „	50,5 „	15,3 „	73,0 „	8,0 „
d)				
12 Stunden	0,8 cbcm	0,8 cbcm	3,6 cbcm	3,6 cbcm
24 „	1,7 „	0,9 „	8,3 „	4,7 „
36 „	3,8 „	2,1 „	15,0 „	6,7 „
60 „	6,0 „	3,2 „	23,0 „	8,0 „
3½ Tage	9,8 „	3,8 „	32,1 „	9,1 „
4½ „	13,5 „	3,7 „	39,3 „	7,2 „
5½ „	19,5 „	6,0 „	52,0 „	11,7 „
6½ „	39,3 „	5,5 „	57,0 „	5,0 „
7½ „	39,3 „	14,3 „	74,4 „	18,4 „
8½ „	56,5 „	17,2 „	83,5 „	8,1 „

Obwohl diese Versuche bei constanter Temperatur (21° C.) und unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, so ist die Zunahme der Absorption doch keine regelmässige, eine Erscheinung, deren Ursache ich einstweilen nicht aufzufinden vermag. Auch mag es auffallen, dass trotz der sorgfältigsten Beobachtung der gleichen äusseren Bedingungen, unter welchen die Versuche vor sich gingen, die Einzelresultate eine verhältnissmässig nur geringe Uebereinstimmung zeigen, und ich bin zur Zeit auch nicht im Stande eine genügende Erklärung für diese grossen Differenzen zu finden. Immerhin jedoch muss ich darauf aufmerksam machen, dass bei den Versuchen c) die Röhren bei gleichem Gesammtinhalt etwas kürzer, also auch weiter waren, als bei d), dass also dort das Terpentinöl dem Sauerstoff eine etwas grössere Oberfläche darbot. Ausserdem kann natürlich auch das Wasser, welches einen Theil der Oxydationsprodukte aus dem Terpentinöl aufnimmt, zu Differenzen Veranlassung geben. Soviel geht übrigens mit Sicherheit aus diesen Resultaten hervor, dass altes Oel eine stärkere Absorptionsfähigkeit gegen Terpentinöl besitzt, als frisches, und dass bei beiden Oelen diese Absorptionsfähigkeit wächst mit der Dauer der Einwirkung, wodurch bewirkt wird, dass frisches Oel nach tagelanger Einwirkung des Sauerstoffs dem älteren in dieser Beziehung nahezu gleich wird.

Um mir übrigens Aufklärung darüber zu verschaffen, in wieweit der Einfluss des Wassers von Bedeutung ist, führte ich den folgenden Versuch mit Ausschluss desselben durch.

e) Ich füllte zwölf Röhren von gleichem Inhalte mit Sauerstoff, nachdem ich sie vorher mit einem kleinen, zugeschmolzenen dünnwandigen Glasgefässe, das genau 10 cbcm Terpentinöl enthielt, beschickt und beiderseitig ausgezogen hatte. Die Füllung der Röhren mit Sauerstoff wurde durch einfaches Durchleiten bewerkstelligt, und nachdem dieselbe beendigt war, schmolz ich beider-

seitig zu, zertrümmerte die das Terpentinöl enthaltenden Gefässe durch Schütteln und bewahrte dann die Röhren in horizontaler Lage auf. Alle zwei Tage wurden zwei Röhren weggenommen und der absorbirte Sauerstoff bestimmt. Letzteres geschah auf folgende Weise:

Die betreffende Röhre wurde in vertikaler Stellung an einem Gestelle befestigt und ihr unteres Ende durch einen Schlauch mit einer zweiten graduirten und mit Wasser gefüllten Röhre verbunden. Hierauf brach ich die im Schlauch steckende Spitze ab, stellte auf gleiches Niveau ein und konnte dann durch Ablesen des aus der graduirten Röhre in die Absorptiometerröhre geflossenen Wassers unmittelbar das Volumen des absorbirten Sauerstoffs erfahren. Die hierbei erhaltenen Resultate sind folgende:

Dauer.	Absorbirter Sauerstoff.		Zunahme der Absorption.	
	I.	II.	I.	II.
2 Tage	20,0	19,5	20,0	19,5
4 „	35,0	35,0	15,0	15,5
6 „	56,0	55,5	21,0	20,5
8 „	80,0	79,5	24,0	24,0
10 „	101,0	100,0	21,0	20,5
12 „	118,0	118,0	17,0	18,0

Vorstehende Resultate stimmen genügend miteinander überein. Es scheint also, dass die Gegenwart von Wasser bei den vorhergehenden Versuchen irgend einen störenden Einfluss ausübte. Auch hier ist klar ersichtlich, dass die Absorptionsfähigkeit wächst mit der Dauer der Einwirkung. Dass die Zunahme der Absorption mit dem 10. Tag wieder geringer wird, widerlegt vorstehende Behauptung nicht, wenn man den Umstand gehörig in Betracht zieht, dass die Röhren nur einen Inhalt von etwa 125 cbcm hatten, dass also von jener Zeit an schon ein grosser Unterdruck in den Röhren herrschte, wodurch natürlich die Absorption verlangsamt werden musste. Ebensowenig

kann der Ueberschuss von 5 cbcm der ersten Ablesung über die zweite auffallen. Temperaturunterschiede beim Füllen der Röhre und beim Ablesen, sowie Erhitzen und dadurch bewirkte Verdünnung des Sauerstoffs beim Zuschmelzen sind die wahrscheinlichen Ursachen dieses Ueberschusses.

Durch Erwärmung wird die Absorptionsfähigkeit des Terpentinöls ungemein vergrössert, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

f) Eine Röhre von etwa 90 cbcm Inhalt wurde in gleicher Weise wie oben mit 10 cbcm Terpentinöl beschickt, mit Sauerstoff gefüllt und 24 Stunden lang einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt. Die Menge des absorbirten Sauerstoffs wurde auf gleiche Weise, wie bei den vorstehenden Versuchen ermittelt und zu 65 cbcm gefunden. Bei einem zweiten Versuch mit nur 5 cbcm Oel wurden 52 cbcm Sauerstoff absorbirt und bei einem dritten mit nur 1 cbcm Oel, wobei allerdings die Temperatur etwas höher gestiegen war, wurden 46 cbcm absorbirt.

Aus dieser bedeutenden Erhöhung des Absorptionsvermögens durch Erhitzen folgt, dass der Sauerstoff nicht als solcher gelöst wird, sondern chemische Verbindungen eingeht. Denn nach den bis jetzt in der Chemie gemachten Erfahrungen gilt als allgemeiner Satz, dass, wo immer ein Gas sich als solches in einer Flüssigkeit löst, ohne sich also chemisch zu binden, diese Lösung durch Abkühlen vergrössert, dagegen durch Erwärmen vermindert oder gänzlich aufgehoben wird; findet dagegen chemische Einwirkung zwischen Gas und Flüssigkeit statt, so ist das umgekehrte der Fall, wie ja jede chemische Reaction durch Erwärmen im Allgemeinen befördert wird.

6. Ueber die Natur der Substanz, welche bei der Einwirkung von Sauerstoffgas auf Terpentinöl entsteht.

Das Verhalten des Terpentinöls zum Sauerstoff ist eine schon sehr vielfach behandelte und trotzdem noch

nicht vollständig geklärte Frage. Es herrschen darüber noch Ansichten, die theils sehr von einander abweichen, theils sich geradezu widersprechen. Alle Forscher, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, stimmen zwar darin überein, dass ätherische Oele im Allgemeinen, besonders aber Terpentinöl, die Eigenschaft besitzen, Sauerstoff zu absorbiren und denselben in eine stark oxydirende Verbindung überzuführen, aber über das Wesen dieser Verbindung gehen ihre Meinungen weit auseinander.

Schönbein[1]) weist nach, dass lange mit athmosphärischer Luft in Berührung gewesenes Terpentinöl Ozon enthält, das, mit Wasser zusammengebracht, Wasserstoffsuperoxyd bildet. Er sagt: „Setzt man das Terpentinöl der Einwirkung der Luft und des Lichtes bei Gegenwart von Wasser aus, so lassen sich in letzterem nach kurzer Zeit merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd nachweisen.“

Berthelot[2]) nimmt in an der Luft gestandenem Terpentinöl drei Arten von Sauerstoff an, nämlich: gelösten gewöhnlichen Sauerstoff, ozonisirten Sauerstoff in Form einer sehr losen Sauerstoffverbindung und Sauerstoff in Form eines Terpentinharzes.

Auch Houzeau[3]) nimmt eine noch unbekannte Sauerstoffverbindung loser Natur im Terpentinöl an, und stützt sich bei dieser Ansicht auf die von ihm gemachte Wahrnehmung, dass der Rückstand, den das Terpentinöl beim Verdampfen im Vacuum hinterlässt, immer noch die stark oxydirenden Eigenschaften besitzt. Wären letztere nur durch gelöstes Ozon bedingt gewesen, so hätten sie beim Verdampfen des Oels — also des Lösungsmittels — verschwinden müssen. Nur beim Kochen geht die stark oxydirende Eigenschaft verloren und zwar immer unter

[1]) Verhandl. der naturforsch. Gesellsch. Basel I. 501.
[2]) Ann. Chim. Phys. (3) LVIII 445, Instit. 1859, 227.
[3]) Compt. rend. L. 829, Instit. 1860, 163. Journ. f. pract. Chem. LXXXI. 117.

Entweichen von Kohlensäure. Letztere Thatsache deutet darauf hin, dass der active Sauerstoff des Terpentinöls in der Wärme oxydirend und zerstörend auf das Oel selbst einwirkt.

Radunowitsch[1]), dessen Arbeiten in mancher Beziehung als eine Wiederholung der Schönbein'schen Untersuchungen über diesen Gegenstand gelten können, gibt an, dass bei langsamer Oxydation des Terpentinöls Ozon gebildet wird, das mit den Dämpfen entweicht und Wasserstoffsuperoxyd, welches in Lösung bleibt.

Kingzett[2]) nimmt anfangs an, dass sich bei Berührung von Terpentinöl mit Luft in Gegenwart von Wasser ein Körper bildet, der sowohl einige Reactionen des Ozons, als auch solche des Wasserstoffsuperoxyds gibt, aber von beiden verschieden ist. Er bezeichnet diesen Körper als ein organisches Peroxyd, das die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_4$ besitzt und mit Wasser Camphersäure und Wasserstoffsuperoxyd liefert. In einer späteren Mittheilung über diesen Gegenstand[3]) führt Kingzett nicht mehr dieses Superoxyd an, sondern er sagt, dass bei langsamer Oxydation von Terpentinöl bei Gegenwart von Wasser als Produkte entstehen: Wasserstoffsuperoxyd, Essigsäure, Camphersäure und andere „schwer zu definirende Substanzen." Die Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds fand er zu 0,45 g in 100 cbcm nach 54stündiger Einwirkung.

Papasogli[4]) theilt mit, dass Terpentinöl, an der Luft mit Natriumhydrat behandelt, eine Säure liefert, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und bei etwa 97° schmilzt.

---

[1]) Journ. d. russ. Chem. Ges. 1873, B. 5, p. 347.
[2]) Chem. Soc. J. (2) XII. 511, XIII. 210.
[3]) Pharm. Journ. a. Transact. 1876 p. 261 ff.
[4]) Berliner Berichte 1877 p. 84.

Engler[1]) spricht in seinen „historisch-kritischen Studien über das Ozon“ im Hinblick auf sämmtliche bei den Untersuchungen mit Terpentinöl gemachte Wahrnehmungen und auf Grund seiner eigenen Erfahrungen folgende Ansicht aus: Bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf Terpentinöl bildet sich zunächst der harzartige Körper, den wir längst als Bestandtheil des an der Luft gestandenen Terpentinöls kennen. Im Verlauf der ferneren Einwirkung findet dann noch eine weitere aber nur lose Sauerstoffanlagerung an diesen harzartigen Körper statt. Die bleichende und stark oxydirende Wirkung des Oels ist dem Umstande zuzuschreiben, dass diese Harz-Sauerstoffverbindung ihren Sauerstoff leicht abgibt. Dieser Annahme steht die Thatsache, dass auch die Terpentinöldämpfe oxydirend wirken, keineswegs entgegen; denn wenn auch nicht anzunehmen ist, dass die Harzsauerstoffverbindung für sich verdunstet, so verdunstet doch das Terpentinöl selbst und bildet nun in der Luft erst jene oxydirende Verbindung. Andere derartige lose Sauerstoffanlagerungen sind uns in der blauen Jodstärke und der Guajaktinktur bekannt, in welch letzterer ebenfalls eine sehr leicht wieder zersetzbare Sauerstoffanlagerung an das Guajakharz angenommen wird. Ferner bildet nach Houzeau und Renard[2]) das Benzol bei Behandlung mit Ozon eine höchst explosive Verbindung, das Ozobenzin, die höchst wahrscheinlich auch nur als eine derartige molekulare, sehr leicht wieder zersetzbare Anlagerung zu betrachten ist. Was übrigens die oxydirenden Terpentinöldämpfe betrifft, so ist es leicht denkbar, dass sich in überschüssiger Luft wie bei der Einwirkung langsam oxydirender Stoffe auf Sauerstoff in der That etwas freies Ozon bildet, ohne dass man zu der Annahme gelösten Ozons im Terpentinöl selbst genöthigt wäre.

[1]) Hist. krit. Studien über das Ozon. Leopoldina, amtl. Org. der K.-L.-C. Deut. Accad. der Natfrsch. 15, p. 30.

[2]) Compt. rend. LXXVI. 573.

Böttger [1]) will die oxydirenden Eigenschaften des alten Terpentinöls nur darin enthaltenem Wasserstoffsuperoxyd zugeschrieben wissen und sagt, man könne Terpentinöl durch Behandlung mit Kaliumpermanganatlösung in kurzer Zeit mit Wasserstoffsuperoxyd beladen. Zu diesem Behufe schreibt er vor, zu Terpentinöl eine Lösung von Kaliumpermanganat tropfenweise unter stetigem Umrühren zuzusetzen, worauf sich in dem Terpentinöl schon nach sehr kurzer Zeit Wasserstoffsuperoxyd nachweisen lässt und zwar auf folgende Weise: Man überschichtet in einem Reagensglase einige Cubikcentimeter Wasser mit dem gleichen Volum des auf die angegebene Weise behandelten Terpentinöls, setzt einige Tropfen Jodcadmiumlösung, Stärkekleister, etwas Aether und ein Fragment eines Eisenvitriolkrystalls hinzu und lässt den Inhalt des Gläschens durch langsames Neigen einigemal hinundhergleiten, worauf sich die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd durch Violettfärbung des Wassers zu erkennen gibt.

Diese Behandlung des Terpentinöls mit Kaliumpermanganat schien mir ein sehr bequemes Verfahren zur Darstellung einer grösseren Menge des im chemisch activen Terpentinöl, worunter ich sogenanntes ozonisirtes Terpentinöl verstehe, vorhandenen oxydirend wirkenden Körpers zu sein, und ich beschloss, eine grössere Menge desselben nach dieser Methode darzustellen. Da aber Böttger in seiner Mittheilung keine näheren Angaben über das Mengenverhältniss zwischen Terpentinöl und Chamäleonlösung, sowie über die Concentration der letzteren macht, so suchte ich, bevor ich mit grösseren Mengen arbeitete, durch kleine Vorversuche das günstigste Mengenverhältniss annähernd festzustellen. Zu diesem Zwecke versetzte ich bei sechs aufeinanderfolgenden Ver-

[1]) Polyt. Journ. 1879 Nr. 18.

suchen je 20 cbcm Terpentinöl mit 10 cbcm einer 10%igen Chamäleonlösung, welche unter beständigem Umrühren tropfenweise hinzugefügt wurde. Bei dem ersten Versuche konnte ich mittelst der oben beschriebenen Prüfungsmethode kein Wasserstoffsuperoxyd finden, beim zweiten bekam ich eine schwache Reaction, beim dritten eine ganz intensive; beim vierten und fünften Versuche war die Reaction wieder schwächer und trat beim sechsten gar nicht ein. Diese verschiedenen Resultate bei anscheinend ganz gleichen Bedingungen schienen mir unerklärlich. Ich führte noch eine zweite und dritte Versuchsreihe durch, wobei ich einen ganz ähnlichen Erfolg hatte. Endlich nahm ich wahr, dass immer nur dann eine intensive Reaction eintrat, wenn ich in direktem Sonnenlicht gearbeitet hatte. Auf diese Wahrnehmung hin brachte ich die gleichen Versuche nocheinmal zur Ausführung unter Abhaltung der Luft und des direkten Sonnenlichtes. Ich bediente mich hierbei eines Glascylinders mit doppelt durchbohrtem Stöpsel. Durch die eine Bohrung wurde mittelst einer bis nahe an die Oberfläche des Terpentinöls reichenden Glasröhre ein Kohlensäurestrom durchgeleitet, während durch die andere Oeffnung mittelst eines kleinen Trichters, der noch nebenbei der Kohlensäure den Austritt gestattete, unter beständigem Umschütteln die Chamäleonlösung tropfenweise zugegeben wurde. Bei sechs in dieser Weise mit frisch destillirtem Terpentinöl ausgeführten Versuchen, wobei die gleichen Mengen und gleiche Concentration wie bei den vorhergehenden angewandt wurden, konnte die betreffende Reaction nicht erhalten werden. Da ich befürchtete, das Fehlschlagen des Versuches möchte an einer unrichtigen Concentration der Chamäleonlösung liegen, so führte ich in der angegebenen Weise 30 Versuche durch, wobei ich mit der Concentration successive herabging und zwar derart, dass sich die Concentration bei jedem folgenden Versuch zu der beim vorhergehenden

verhielt, wie 9:10. Auf diese Weise kam ich von einer anfänglichen 10%igen Lösung beim 30. Versuch auf eine etwa 0,3 %ige.

Bei all' diesen Versuchen nun konnte ich keine Wasserstoffsuperoxydreaction erhalten. Man könnte vielleicht versucht sein, das negative Resultat dieser Versuche einer etwaigen Einwirkung der Kohlensäure zuzuschreiben. Ich schüttelte daher aktives, d. h. lange mit Luft in Gegenwart von Licht in Berührung gewesenes Terpentinöl anhaltend mit Kohlensäure; die oxydirende Wirkung desselben war dadurch nicht beeinträchtigt worden, was auch vorauszusehen war. Ebensowenig ist daher auch anzunehmen, dass ihre Gegenwart die unter andern Umständen vor sich gehende Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verhindern könnte. Es scheint somit die von Böttger beobachtete Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd durch Behandlung von Terpentinöl mit Chamäleonlösung lediglich auf einer nebenbeiverlaufenden Einwirkung der Luft im direkten Sonnenlicht zu beruhen. Dieses ist mir um so wahrscheinlicher, da der von Böttger dem Kaliumpermanganat zugeschriebene Erfolg auch dadurch erreicht wird, dass man Terpentinöl unter Zusatz von reinem Wasser in einem offenen Gefässe im direkten Sonnenlicht eine Zeit lang stark umrührt.

Da es mir also nach dieser Methode nicht gelang, den im Terpentinöl wirksamen oxydirenden Körper in grösserer Menge darzustellen, so schlug ich zur Erreichung dieses Zieles folgenden Weg ein.

Ich schüttelte 300 cbcm alten Terpentinöls mit dem gleichen Volum Wasser bei Luftzutritt im direkten Sonnenlicht. Auf diese Weise erhielt ich schon nach sehr kurzer Zeit ein mit Jodkaliumstärkekleister und Eisenvitriol stark reagirendes Wasser. Durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens mit neuen Quantitäten Terpentinöls und Wassers und Einengen des letzteren auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volums durch Verdunsten im Vacuum erhielt ich

zuletzt etwa 500 cbcm eines Wassers, welches stark sauer reagirte und die mehrfach erwähnte, auf ein Peroxyd deutende Reaktion mit grosser Intensität zeigte. Mit demselben stellte ich folgende Versuche an:

a) 100 cbcm der Lösung wurden im Vacuum verdunstet. Der geringe syrupöse Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen, konnte aber nicht mehr vollständig darin in Lösung gebracht werden. Das Wasser zeigte saure Reaktion, sowie Blaufärbung beim Versetzen mit Jodkaliumstärke und Eisenvitriol. Die gleichen Reactionen wurden auch noch durch den von einer auf dem kochenden Wasserbade eingedampften Portion des Terpentinölwassers zurückgelassenen Rückstand hervorgerufen. Die hierbei beobachtete Blaufärbung kann nicht von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd herrühren, da nicht anzunehmen ist, dass diese Körper nach Verflüchtigung des Lösungsmittels, insbesondere bei der Gegenwart oxydabler organischer Substanzen, zurückbleiben sollten. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass, wie von Kingzett und Engler angenommen wird, sich in dem Terpentinöl ein organisches Peroxyd bildet, welches die erwähnte oxydirende Wirkung zeigt.

b) 100 cbcm wiederholt mit verdünnter Natronlauge geschüttelten und im Kohlensäurestrom destillirten Terpentinöls wurden mit dem gleichen Volumen besagten Wassers unter Abhaltung der Luft und des direkten Sonnenlichtes 2—3 Minuten lang im Scheidetrichter geschüttelt. Nachdem sich die Flüssigkeiten wieder klar von einander geschieden hatten, wurde das Wasser abgelassen und das Oel zur Entfernung noch anhaftender Feuchtigkeit mit Chlorcalcium behandelt. Nach erfolgter Trennung des letzteren von dem Oele schüttelte ich dieses mit 50 cbcm destillirten Wassers; einen Theil desselben versetzte ich alsdann mit Jodkaliumstärke und Eisenvitriol, worauf Violettfärbung eintrat. Sämmtliche Ope-

rationen wurden unter vollständiger Abhaltung der atmosphärischen Luft durch Kohlensäure vorgenommen.

c) 100 cbcm frisches Terpentinöl wurden mit dem gleichen Volum Wasser anhaltend geschüttelt unter Abhaltung von Luft und direktem Sonnenlicht. In diesem Falle trat keine Blaufärbung auf Zusatz von Jodkaliumstärke und Eisenvitriol ein.

d) 100 cbcm frischen Terpentinöls wurden in einer Kohlensäureatmosphäre mit 100 cbcm einer 0,2 %igen wässerigen Wasserstoffsuperoxydlösung, die bedeutend stärker reagirte, als das mehrfach genannte Terpentinölwasser, anhaltend geschüttelt. Nach vollständiger Trennung im Scheidetrichter und Behandlung des Oeles mit Chlorcalcium behufs der letzten Spuren von Feuchtigkeit schüttelte ich dieses Oel abermals mit 50 cbcm destillirten Wassers. Dieses Wasser zeigte nun nach Zusatz von Jodkaliumstärke und Eisenvitriol keine Wasserstoffsuperoxydreaktion.

Aus diesen Versuchen ergibt sich unzweifelhaft Folgendes:

a) Der dem sogenannten ozonisirten Terpentinöl durch Wasser entzogene stark oxydirende Körper ist bis 100° C. ziemlich beständig und wird auch nicht durch Gegenwart leicht oxydirbarer organischer Substanzen zersetzt.

b) Derselbe kann aus seiner wässerigen Lösung auf frisches Terpentinöl und von diesem wieder auf Wasser übertragen werden, in welch letzterem er sich noch durch deutliche Jodkaliumstärkereaktion zu erkennen gibt.

c) Die zuletzt genannte Reaktion ist nicht etwa Folge einer direkten Oxydationswirkung des frischen Terpentinöls, sondern wird lediglich nur durch den demselben mitgetheilten oxydirenden Körper hervorgerufen, der aus dem Terpentinölwasser stammt.

d) Mit wässeriger Wasserstoffsuperoxydlösung, die weit stärker reagirt, als jenes Terpentinölwasser, lässt

sich eine solche Uebertragung und Rückübertragung nicht ausführen.

Auf Grund dieser Ergebnisse bin ich der Ansicht, dass das oxydirende Prinzip des Terpentinöls auf der Anwesenheit eines Körpers beruht, der weder mit Wasserstoffsuperoxyd, noch mit Ozon identisch, höchstens seiner chemischen Natur nach mit ersterem verwandt ist, einer Substanz also, deren Constitution sich bis jetzt zwar noch nicht feststellen liess, die ich aber ihrer ganzen Bildungsweise und ihrem chemischen Verhalten nach für ein höher oxydirtes, seinen Sauerstoff leicht wieder abgebendes Produkt des Terpentinöls halte.

Die Ansicht, dass der betreffende Körper nicht mit Ozon zu identificiren sei, findet durch folgenden Versuch noch eine Hauptstütze:

Ein blankes Silberblech wurde in einer Schale mit frischem Terpentinöl übergossen und an der Luft stehen gelassen. Dasselbe behielt sehr lange seine metallisch glänzende Oberfläche, während doch Silber gegen Ozon sehr empfindlich ist und sich bei Berührung mit demselben sogleich mit einem schwarzbraunen Ueberzug von Silbersuperoxyd überzieht. Eine solche Dunkelfärbung trat erst ein, als ein grosser Theil des Terpentinöls verdunstet und das Silberblech nicht mehr vollständig von dem Oele bedeckt war.

III. Harzöl.

Bei meinen Versuchen mit Harzöl hielt ich im Wesentlichen den oben beobachteten Gang ein. Auch hierbei beschränkte ich mich bezüglich der Löslichkeit der Metalle nur auf Blei, aus dem gleichen Grunde, den ich bei den Untersuchungen mit Terpentinöl erörterte. Als Versuchsmaterial bediente ich mich zweier verschie-

dener Oele. Das eine war ein noch ziemlich frisches, unter dem Namen Retinol im Handel vorkommendes aus rohem Colophonium-Harzöl nach dem Patent Kelbe [1]) fabricirtes Oel; das andere war ein durch langes Stehen an der Luft theilweise verharztes Produkt.

A. Einwirkung von Harzöl auf Blei.

a) Bei gewöhnlicher Temperatur.

1. 20 g feingeschnittener Bleispäne wurden mit 50 g frischem Harzöl unter öfterem Umschütteln acht Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Ein Theil des hierauf abgegossenen Oels wurde hierauf im Porzellantiegel verbrannt und der Rückstand geglüht. Es blieben dabei nur ganz geringe Spuren von Bleioxyd zurück.
2. Ganz die gleiche Probe führte ich auch mit altem Harzöl aus. Hierbei waren nach 8tägigem Stehen 0,0735 % Blei im Oel gelöst.
3. Ein anderes Gefäss mit den gleichen Mengen Blei und frischem Harzöl wurde 14 Tage lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Die Analyse ergab 0,024 % Blei als gelöst.
4. Unter gleichen Umständen löste altes Harzöl während dieser Zeit 0,185 % Blei.

b) Einwirkung bei erhöhter Temperatur.

1. Ein Kölbchen mit 20 g Blei und 50 g frischem Harzöl wurde auf dem Wasserbade 2 Tage lang erwärmt. Eine hierauf vorgenommene Bestimmung des gelösten Bleis ergab 0,130 %.
2. Altes Harzöl löste bei gleicher Behandlung während dieser Zeit 0,670 % Blei.

---

[1]) Berl. Berichte 1879.

3. Bei achttägigem Erwärmen auf dem Wasserbade löste frisches Harzöl 0,380 % Blei, während
4. altes Harzöl in der gleichen Zeit 1,19 % Blei zu lösen vermochte.

Die beiden letzten Versuche setzte ich noch weiter fort und gelangte nach 14 Tagen zu folgenden Resultaten:

5. Frisches Oel löste in 14 Tagen 0,88 % Blei,
6. Altes dagegen . . . . . 2,71 % „ .

Bei all diesen Versuchen blieb das Blei unter dem Oele vollständig blank. Es hat dieses seinen Grund jedenfalls darin, dass das Harzöl oxydationsfähiger ist als das Blei, dass somit immer mehr Säure als Oxyd gebildet wird, so dass also sämmtliches Bleioxyd bei seiner Bildung von der Säure sofort in lösliches Salz übergeführt zu werden vermag. Auch konnte bei diesen Versuchen keine Ausscheidung von harzsaurem Blei wahrgenommen werden, wie dieses bei dem Terpentinöl der Fall war.

c) Einwirkung bei erhöhter Temperatur unter Durchleiten von Luft.

1. 20 g Blei wurden in einer Retorte mit 50 g frischem Harzöl übergossen und unter Durchleiten von Luft auf dem Drahtnetze mässig erwärmt. Nach 8tägiger Einwirkung waren 1,05 % Blei gelöst.
2. Der gleiche Versuch mit altem Harzöl durchgeführt, ergab 2,208 % gelöstes Blei.
3. Bei 14tägigem Durchleiten von Luft löste frisches Harzöl 2,0655 % Blei, während
4. altes bei gleicher Behandlung 4,74 % löste.

Bei diesen letzteren Versuchen war auch ziemlich viel Bleioxyd gebildet worden, dessen quantitative Bestimmung ich unterliess.

Bei der Einwirkung des Harzöls auf Blei zeigt sich die gleiche Erscheinung, wie bei Petroleum und Terpentinöl, nur noch in erhöhtem Grade: Zunahme der oxydirenden Wirkung des Oels mit der Temperatur, mit der Dauer der Einwirkung und mit der Vergrösserung der zur Wirkung kommenden Luft- respective Sauerstoffmenge. Es beruht also auch hier wie dort die Lösung lediglich auf der oxydirenden Wirkung des Oeles.

B. Verhalten des Harzöls gegen eine Lösung von arseniger Säure.

In zwei gleichen Krystallisirschalen wurden je 100 cbcm der bei den früheren Versuchen angewandten As_2O_3-Lösung mit 200 und 50 cbcm frischen Harzöls überschichtet. Dasselbe geschah in zwei andern Gefässen mit altem Harzöl. Nach 8tägigem Stehenlassen der vier Proben wurde die Bestimmung des von den As_2O_3-Lösungen aufgenommenen Sauerstoffs ausgeführt und folgende Resultate erhalten.

a) Frisches Harzöl.

Sauerstoffübertragung.

	Im Ganzen.	Pro 1 cbcm.
Dünne Schicht	0,174 g = 121 cbcm	0,00348 g = 2,42 cbcm
Dicke „	0,316 g = 252 „	0,00843 g = 1,26 „

b) Altes Harzöl.

Sauerstoffübertragung.

	Im Ganzen.	Pro 1 cbcm.
Dünne Schicht	0,4215 g = 294 cbcm	0,00843 g = 5,9 cbcm
Dicke „	1,892 g = 1320 „	0,00946 g = 6,6 „

Fasst man hierbei die durch das frische Oel bewirkte Sauerstoffübertragung in's Auge, so zeigt sich wieder die schon beim Terpentinöl gemachte Wahrnehmung, dass die Uebertragung des Sauerstoffs durch eine dünnere Schicht relativ rascher vor sich geht, als durch

eine dickere. Der Grund, warum altes Oel sich scheinbar umgekehrt verhält ist der gleiche, wie der beim Terpentinöl erörterte, d. h. weil eben das alte Harzöl schon Sauerstoff aufgenommen hat, den es abzugeben im Stande ist, muss das Resultat als die Summe von direkt übertragenem und schon vorhandenem angesehen werden.

C. Absorption von Sauerstoff durch Harzöl.

Je 10 cbcm frischen Harzöls wurden in 5 geschlossenen Glasröhren von 120—130 cbcm Inhalt bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von reinem Sauerstoff ausgesetzt.

Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

Dauer	Im Mittel pro Tag	Absorption.
2 Tage	3 cbcm	6 cbcm
4 „	4,25 „	15 „
6 „	4,33 „	26 „
10 „	5 „	50 „
18 „	5,11 „	92 „

Es zeigt sich also auch hier, wie beim Terpentinöl eine Zunahme der Absorptionsfähigkeit mit der Dauer der Einwirkung des Sauerstoffs.

Da dieses Resultat mit dem schon bei dem Terpentinöl erhaltenen übereinstimmt, also auf die gleichen Ursachen zurückzuführen ist, wie dort, hielt ich die Durchführung weiterer Versuche in dieser Richtung nicht für angezeigt.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, die bei dieser Arbeit erhaltenen Resultate zusammenzustellen:

1. Eine Lösung der Metalle in flüssigen Kohlenwasserstoffen geht nur nach vorhergegangener Oxydation des Metalls sowohl, als des Kohlenwasserstoffs vor sich.
2. Bringt man Metalloxyde mit Kohlenwarserstoffen zusammen oder sogenannte ozonisirte Kohlenwasser-

stoffe mit Metallen, so findet, selbst unter Abschluss von Sauerstoff, Lösung statt. Die Lösung folgt aber dann nur, nachdem der oxydirte Theil seinen Sauerstoff theilweise an den nicht oxydirten abgegeben hat.

3. Die Löslichkeit der Metalle wächst mit der Temperatur sowohl, als auch mit der Steigerung des Luftzutritts. Altes, schon vorher mit Luft in Berührung gewesenes Oel besitzt daher auch eine grössere Lösungsfähigkeit.
4. Bezüglich des Lösungsvermögens nimmt Petroleum die unterste, Terpentinöl die zweite und altes Harzöl die höchste Stufe ein.
5. Die Absorptionsfähigkeit dem Sauerstoff gegenüber ist dagegen am höchsten beim Terpentinöl, etwas geringer beim Harzöl und am geringsten beim Petroleum.
6. Die Absorptionsfähigkeit der Oele wächst mit der Dauer der Einwirkung, d. h. nachdem der Sauerstoff eine gewisse Zeit auf das Oel eingewirkt hat, löst ein gleicher Theil des letzteren mehr, als in frischem Zustande.
7. Sind oxydirbare Stoffe vorhanden, so überträgt sich der absorbirte Sauerstoff theilweise auf dieselben. Im Falle der Anwesenheit von Metallen bilden sich salzartige Verbindungen, die in dem Oele löslich sind.
8. Die sogenannte Ozonisation des Terpentinöls beruht lediglich auf der Aufnahme von Sauerstoff, wobei zunächst ein Harz entsteht, an welches sich dann noch weitere Sauerstoffatome lose anlagern. Dadurch entsteht eine Sauerstoffverbindung, die sehr leicht wieder anderweitig Sauerstoff abgibt, aber weder mit Ozon noch mit Wasserstoffsuperoxyd identisch, sondern höchstens seiner chemischen Natur nach mit letzterem verwandt ist.

9. Die Schnelligkeit der Bildung dieser Harz-Sauerstoffverbindung nimmt im späteren Stadium der Oxydation zu. (Vergl. auch sub 6.)
10. Die Bildung der Verbindung erfolgt sehr langsam im zerstreuten, relativ rasch dagegen im direkten Sonnenlicht.
11. Die Verbindung entsteht nur durch direkte Berührung des Oeles mit gasförmigem Sauerstoff, nicht aber durch Sauerstoffübertragung mittelst anderer oxydirender Substanzen.

Zu vorstehender Arbeit wurde ich von Herrn Professor Dr. C. Engler, Vorstand des chemisch-technischen Laboratoriums am Polytechnikum in Karlsruhe veranlasst, woselbst sie auch ausgeführt wurde.

Ich erfülle hiermit die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Engler für die Freundlichkeit, mit welcher er mich bei der Ausführung dieser Arbeit stets mit Rath und That unterstützte, an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.